

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局(43) 国際公開日
2006 年 5 月 4 日 (04.05.2006)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2006/046383 A1

(51) 国際特許分類:

G03F 7/039 (2006.01) H01L 21/027 (2006.01)

G03F 7/004 (2006.01)

市中原区中丸子 150 番地 東京応化工業株式会社
内 Kanagawa (JP). 羽田 英夫 (HADA, Hideo) [JP/JP]; 〒
2110012 神奈川県川崎市中原区中丸子 150 番地 東
京応化工業株式会社内 Kanagawa (JP).

(21) 国際出願番号: PCT/JP2005/018143

(22) 国際出願日: 2005 年 9 月 30 日 (30.09.2005)

(74) 代理人: 棚井 澄雄, 外 (TANAI, Sumio et al.); 〒
1048453 東京都中央区八重洲 2 丁目 3 番 1 号 Tokyo
(JP).

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:

特願 2004-315601

2004 年 10 月 29 日 (29.10.2004) JP

特願 2004-378248

2004 年 12 月 27 日 (27.12.2004) JP

特願 2005-050722 2005 年 2 月 25 日 (25.02.2005) JP

特願 2005-212904 2005 年 7 月 22 日 (22.07.2005) JP

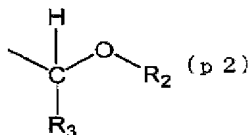
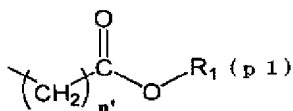
(81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が
可能): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR,
BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM,
DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU,
ID, IL, IN, IS, KE, KG, KM, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS,
LT, LU, LV, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ,
NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC,
SD, SE, SG, SK, SL, SM, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ,
UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.(84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可
能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD,
SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY,
KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG,
CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE,
IS, IT, LT, LU, LV, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR),
OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML,
MR, NE, SN, TD, TG).(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 東京
応化工業株式会社 (TOKYO OHKA KOGYO CO.,
LTD.) [JP/JP]; 〒2110012 神奈川県川崎市中原区中丸
子 150 番地 Kanagawa (JP).

(72) 発明者; および

(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 塩野 大寿 (SH-
IONO, Daiju) [JP/JP]; 〒2110012 神奈川県川崎市中
原区中丸子 150 番地 東京応化工業株式会社内
Kanagawa (JP). 平山 拓 (HIRAYAMA, Taku) [JP/JP]; 〒
2110012 神奈川県川崎市中原区中丸子 150 番地
東京応化工業株式会社内 Kanagawa (JP). 緒方 寿幸
(OGATA, Toshiyuki) [JP/JP]; 〒2110012 神奈川県川崎添付公開書類:
— 国際調査報告書2 文字コード及び他の略語については、定期発行される
各 PCT ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語
のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: RESIST COMPOSITION, METHOD FOR FORMING RESIST PATTERN, AND COMPOUND

(54) 発明の名称: レジスト組成物、レジストパターン形成方法および化合物

(p2) below (wherein R₁ and R₂ independently represent a branched or cyclic alkyl group which may contain a heteroatom, R₃ represents a hydrogen atom or a lower alkyl group, and n' represents an integer of 1-3).(57) Abstract: Disclosed is a resist composition containing
a compound obtained by substituting a part or all of hydrogen
atoms in the phenolic hydroxyl groups of a polyvalent phenolic
compound (a) which has two or more phenolic hydroxyl groups
and a molecular weight of 300-2500 with at least one group
selected from the group consisting of acid-cleavable dissolution
inhibiting groups represented by the general formulae (p1) or(57) 要約: このレジスト組成物は、2 以上のフェノール性水酸基を有しかつ分子量が 300~2500 である多
価フェノール化合物 (a) における前記フェノール性水酸基の水素原子の一部または全部が下記一般式 (p 1) ま
たは (p 2) [式中、R₁ および R₂ はそれぞれ独立に分岐状または環状のアルキル基であって、その構造中にヘテ
ロ原子を含んでもよく; R₃ は水素原子または低級アルキル基であり; n' は 1~3 の整数である。] で表される
酸解離性溶解抑制基からなる群から選択される少なくとも 1 種で置換されている化合物を含有するレジスト組成物
である。

WO 2006/046383 A1

明 細 書

レジスト組成物、レジストパターン形成方法および化合物

技術分野

[0001] 本発明は、レジスト組成物、該レジスト組成物を用いるレジストパターン形成方法、および該レジスト組成物用として好適な化合物に関する。

本出願は、2004年10月29日に出願された特願2004-315601号、2004年12月27日に出願された特願2004-378248号、2005年2月25日に出願された特願2005-50722号、および2005年7月22日に出願された特願2005-212904号に基づき優先権を主張し、それらの内容をここに援用する。

背景技術

[0002] 近年、半導体素子や液晶表示素子の製造においては、リソグラフィー技術の進歩により急速にパターンの微細化が進んでいる。微細化の手法としては、一般に、露光光源の短波長化が行われている。具体的には、従来は、g線、i線に代表される紫外線が用いられていたが、現在では、KrFエキシマレーザーや、ArFエキシマレーザーを用いた半導体素子の量産が開始されている。また、これらエキシマレーザーより短波長のF₂エキシマレーザー、電子線、EUV(極紫外線)やX線などについても検討が行われている。

また、微細な寸法のパターンを形成可能なパターン形成材料の1つとして、膜形成能を有する基材成分と、露光により酸を発生する酸発生剤成分とを含有する化学増幅型レジストが知られている。化学増幅型レジストには、露光によりアルカリ可溶性が低下するネガ型と、露光によりアルカリ可溶性が増大するポジ型とがある。

従来、このような化学増幅型レジストの基材成分としてはポリマーが用いられており、例えばポリヒドロキシスチレン(PHS)やその水酸基の一部を酸解離性の溶解抑制基で保護したPHS系樹脂や、(メタ)アクリル酸エステルから誘導される共重合体等が用いられている。

[0003] しかし、このようなパターン形成材料を用いてパターンを形成した場合、パターンの上面や側壁の表面に荒れ(ラフネス)が生じる問題がある。かかる問題は、パターン

寸法が小さいほどが重大となってくる。例えばEUV、EBによるリソグラフィーでは数10nmの微細なパターン形成を目標としていることから、現状のパターンラフネスを越える極低ラフネスが求められている。

しかし、一般的に基材として用いられているポリマーは、分子サイズ(一分子当たりの平均自乗半径)が数nm前後と大きい。パターン形成の現像工程において、現像液に対するレジストの溶解挙動は通常、基材成分1分子単位で行われるため、基材成分としてポリマーを使う限り、さらなるラフネスの低減は極めて困難である。

- [0004] このような問題に対し、極低ラフネスを目指した材料として、基材成分として低分子材料を用いるレジストが提案されている。たとえば特許文献1, 2には、水酸基等のアルカリ可溶性基を有し、その一部または全部が酸解離性溶解抑制基で保護された低分子材料が提案されている。このような低分子材料は、低分子量であるが故に分子サイズが小さく、ラフネスを低減できると予想される。

特許文献1: 特開2002-099088号公報

特許文献2: 特開2002-099089号公報

発明の開示

発明が解決しようとする課題

- [0005] しかし、実際には、かかる材料を用いて微細なパターン、たとえば90nmよりも微細なパターンを実際に使用できるレベルで形成することは困難である。たとえば、パターンそのものが形成できなかつたり、パターンが形成されたとしても、その形状が非常に悪いなどの問題がある。

本発明は、上記事情に鑑みてなされたものであって、解像性および形状に優れたレジストパターンを形成できるレジスト組成物、該レジスト組成物を用いるレジストパターン形成方法、および該レジスト組成物用として好適な化合物を提供することを目的とする。

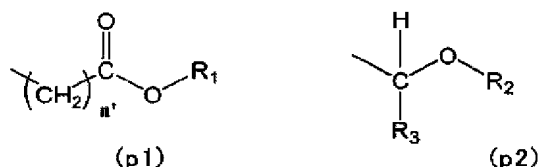
課題を解決するための手段

- [0006] 本発明者らは、鋭意検討の結果、特定低分子量の多価フェノール化合物のフェノール性水酸基を特定の酸解離性溶解抑制基で保護することにより上記課題が解決されることを見出し、本発明を完成させた。

すなわち、本発明の第一の態様は、酸解離性溶解抑制基を有し、酸の作用によりアルカリ溶解性が増大する基材成分(A)と、露光により酸を発生する酸発生剤成分(B)とを含有するレジスト組成物であって、

前記基材成分(A)が、2以上のフェノール性水酸基を有しかつ分子量が300～2500である多価フェノール化合物(a)における前記フェノール性水酸基の水素原子の一部または全部が下記一般式(p1)または(p2)

[0007] [化1]



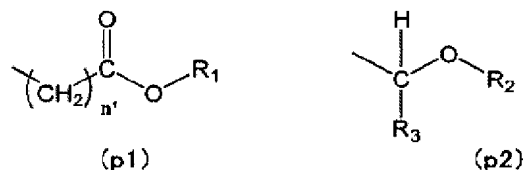
[式中、 R_1 および R_2 はそれぞれ独立に分岐状または環状のアルキル基であって、その構造中にヘテロ原子を含んでもよく; R_3 は水素原子または低級アルキル基である。]

で表される酸解離性溶解抑制基からなる群から選択される少なくとも1種で置換されている化合物(A1)を含有することを特徴とするレジスト組成物である。

また、本発明の第二の態様は、前記第一の態様のレジスト組成物を用いて基板上にレジスト膜を形成する工程、前記レジスト膜を露光する工程、前記レジスト膜を現像してレジストパターンを形成する工程を含むレジストパターン形成方法である。

また、本発明の第三の態様は、2以上のフェノール性水酸基を有しかつ分子量が300～2500である多価フェノール化合物(a)における前記フェノール性水酸基の水素原子の一部または全部が下記一般式(p1)または(p2)

[0008] [化2]



[式中、 R_1 および R_2 はそれぞれ独立に分岐状または環状のアルキル基であって、その構造中にヘテロ原子を含んでもよく; R_3 は水素原子または低級アルキル基であり;

n' は1～3の整数である。]

で表される酸解離性溶解抑制基からなる群から選択される少なくとも1種で置換されている化合物である。

[0009] なお、本発明において、「露光」は放射線の照射全般を含む概念とする。

発明の効果

[0010] 本発明により、解像性および形状に優れたレジストパターンを形成できるレジスト組成物、該レジスト組成物を用いるレジストパターン形成方法、および該レジスト組成物に好適に用いられる化合物が提供される。

発明を実施するための最良の形態

[0011] 《化合物》

本発明の化合物(以下、化合物(A1)という。)は、2以上のフェノール性水酸基を有しかつ分子量が300～2500である多価フェノール化合物(a)における前記フェノール性水酸基の水素原子の一部または全部が上記一般式(p1)または(p2)で表される酸解離性溶解抑制基からなる群から選択される少なくとも1種で置換されている化合物である。

[0012] 式(p1)中、 R_1 は分岐状または環状のアルキル基であり、該アルキル基は、その構造中に、酸素原子、窒素原子、硫黄原子等のヘテロ原子を含んでもよい。すなわち、 R_1 としては、水素原子の一部または全部がヘテロ原子を含む基(ヘテロ原子そのもの場合も含む)で置換されていてもよい分岐状または環状のアルキル基、該アルキル基の炭素原子の一部がヘテロ原子で置換されている基等が挙げられる。ヘテロ原子としては、酸素原子、硫黄原子、窒素原子、フッ素原子等が挙げられる。なお、本発明において、「アルキル基」は、特に記載のない限り、1価の飽和炭化水素基を意味する。

「ヘテロ原子を含む基」としては、ヘテロ原子自体であってもよく、また、ヘテロ原子と炭素原子および／または水素原子とからなる基、たとえばアルコキシ基等であってもよい。

水素原子の一部または全部がヘテロ原子で置換されたアルキル基の例としては、たとえば、水素原子の一部または全部がフッ素原子で置換されたフッ素化低級アル

キル基、同一の炭素原子に結合した2つの水素原子が1つの酸素原子で置換された基(すなわちカルボニル基($C=O$)を有する基)、同一の炭素原子に結合した2つの水素原子が1つの硫黄原子で置換された基(すなわちチオカルボニル($C=S$)を有する基)等が挙げられる。

「アルキル基の炭素原子の一部がヘテロ原子で置換されている基」としては、たとえば、炭素原子が窒素原子で置換されている例(たとえば、その構造中に $-CH_2-$ を含む分岐状または環状のアルキル基において該 $-CH_2-$ が $-NH-$ で置換された基)や、炭素原子が酸素原子で置換されている例(たとえば、その構造中に $-CH_2-$ を含む分岐状または環状のアルキル基において該 $-CH_2-$ が $-O-$ で置換された基)等が挙げられる。

[0013] n' は1又は2であり、1であることが好ましい。

R_1 の分岐状のアルキル基は、炭素数が4～10であることが好ましく、4～8であることがより好ましい。具体的には、イソブチル基、tert-ブチル基、イソペンチル基、ネオペンチル基、tert-ペンチル基等が挙げられる。

R_1 の環状のアルキル基は、炭素数が3～20であることが好ましく、4～14であることがより好ましく、5～12であることが最も好ましい。

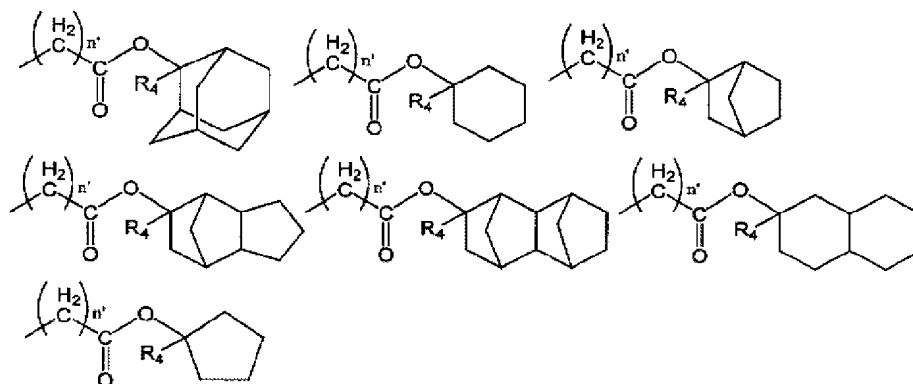
環状のアルキル基における基本環(置換基を除いた基本の環)の構造は、単環でも多環でもよく、特に、本発明の効果に優れることから、多環であることが好ましい。また、基本環は、炭素および水素から構成された炭化水素環であってもよく、炭化水素環を構成する炭素原子の一部がヘテロ原子で置換された複素環であってもよい。本発明においては、特に、基本環が炭化水素環であることが好ましい。炭化水素環の具体例としては、たとえば、モノシクロアルカン、ビシクロアルカン、トリシクロアルカン、テトラシクロアルカンなどを例示できる。具体的には、シクロペンタン、シクロヘキサン等のモノシクロアルカンや、アダマンタン、ノルボルナン、イソボルナン、トリシクロデカン、テトラシクロデカンなどのポリシクロアルカンが挙げられる。これらのなかでも、アダマンタン、ノルボルナン、トリシクロデカン、テトラシクロデカンが好ましく、特にアダマンタンが好ましい。

これらの基本環は、その環上に置換基を有していてもよいし、有していなくてもよい

。置換基としては、低級アルキル基、フッ素原子、フッ素化低級アルキル基、=O等が挙げられる。該低級アルキル基としては、メチル基、エチル基等の炭素数1～5の直鎖状または分岐状のアルキル基が挙げられる。基本環が置換基を有する場合、置換基の数は、1～3が好ましく、1がより好ましい。ここで、「置換基を有する」とは、基本環を構成する炭素原子に結合した水素原子が置換基で置換されていることを意味する。

R_1 の環状のアルキル基としては、これらの基本環から1つの水素原子を除いた基が挙げられる。 R_1 においては、該 R_1 に隣接する酸素原子が結合する炭素原子が、上記のような基本環を構成する炭素原子の1つであることが好ましく、特に、 R_1 に隣接する酸素原子に結合する炭素原子が、低級アルキル基等の置換基が結合した第3級炭素原子であることが、本発明の効果に優れ、好ましい。 R_1 としてかかる環状アルキル基を有する式(p1)で表される基としては、たとえば、下記式で表される基が挙げられる。

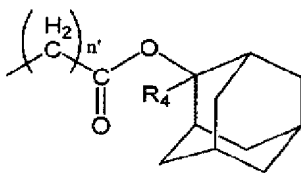
[0014] [化3]



[式中、 R_4 は低級アルキル基であり、 n' は上記と同様である。]

[0015] これらの中でも、下記一般式で表されるものが好ましい。

[0016] [化4]



[式中、 R_4 は低級アルキル基であり、 n' は上記と同様である。]

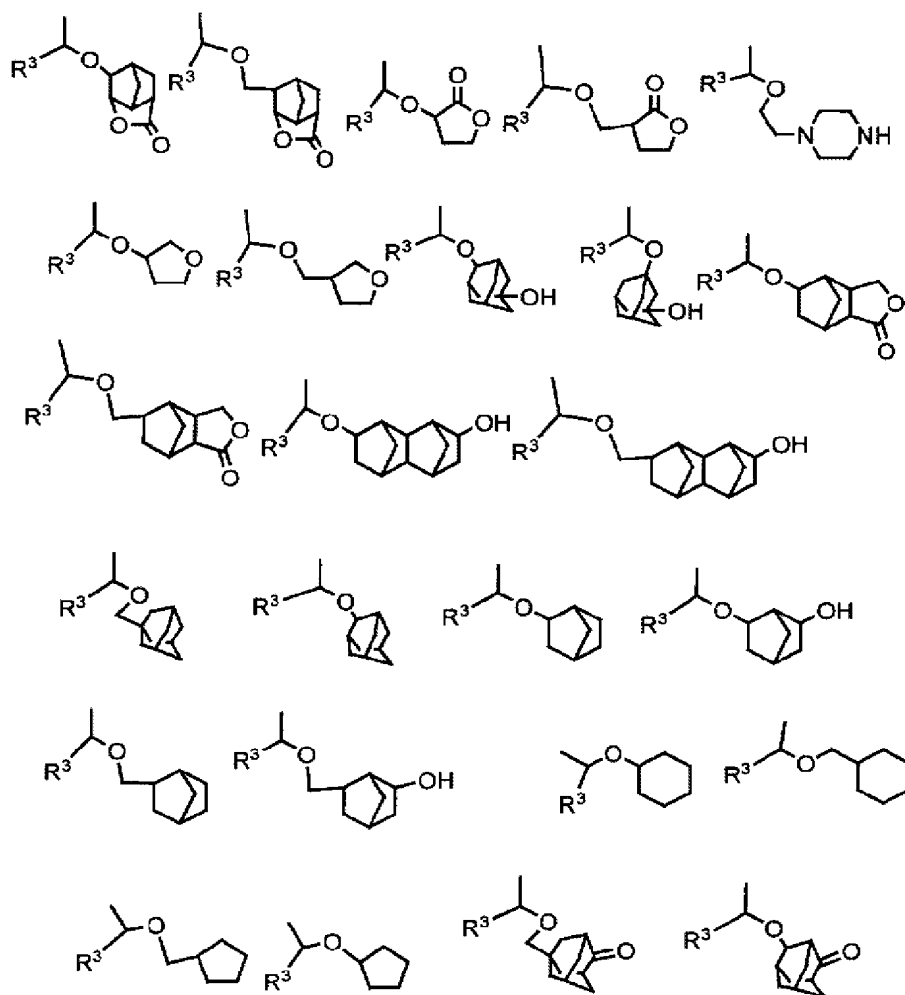
[0017] R_4 の低級アルキル基は、炭素原子数1～5のアルキル基であり、具体的には、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、 n -ブチル基、イソブチル基、tert-ブチル基、ペンチル基、イソペンチル基、ネオペンチル基などの低級の直鎖状または分岐状のアルキル基が挙げられる。 R_4 としては、工業上入手しやすい点で、メチル基又はエチル基が好ましく、メチル基がより好ましい。

[0018] 式(p2)中、 R_2 としては、上記 R_1 と同様のものが挙げられる。

R_3 は水素原子または低級アルキル基である。 R_3 の低級アルキル基は、炭素原子数1～5のアルキル基であり、具体的には、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、 n -ブチル基、イソブチル基、tert-ブチル基、ペンチル基、イソペンチル基、ネオペンチル基などの低級の直鎖状または分岐状のアルキル基が挙げられる。 R_3 としては、工業上入手しやすい点で、水素原子またはメチル基が好ましく、水素原子であることがより好ましい。

式(p2)で表される基としては、たとえば下記化学式で表されるものが挙げられる。

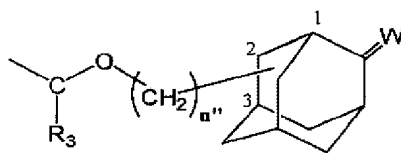
[0019] [化5]



[式中、 R^3 は前記と同じである。]

[0020] これらのなかでも、下記一般式で表される化合物が好ましい。

[0021] [化6]



[R^3 は前記と同じであり、 n'' は0又は1～2の整数であり、Wは2原子の水素原子又は酸素原子である]

[0022] n'' は0又は1が最も好ましい。アダマンチル基と $-C(R^3)-O-(CH_2)_{n''}-$ との結合位置は特に限定されないが、アダマンチル基の1位又は2位に結合することが好ま

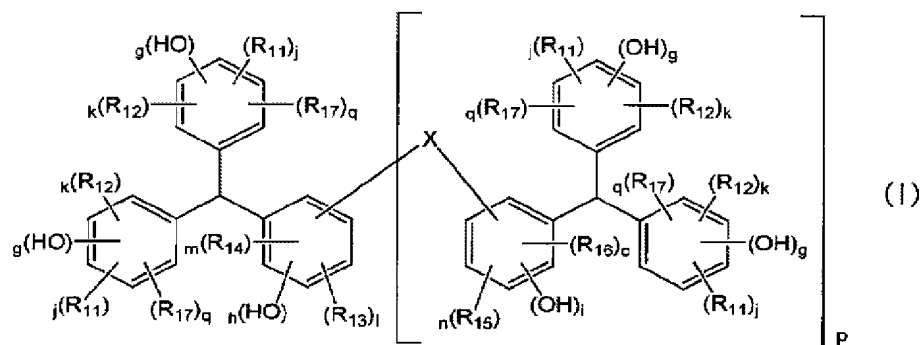
しい。

[0023] 化合物(A1)を構成する多価フェノール化合物(a) (フェノール性水酸基の水素原子が上記一般式(p1)または(p2)で表される基からなる群から選択される少なくとも1種で置換されていない状態のもの)としては、2以上のフェノール性水酸基を有し、分子量が300～2500である多価フェノール化合物であれば特に限定されず、例えば、非化学増幅型のg線やi線レジストにおける増感剤や耐熱性向上剤として知られている多価フェノール化合物を用いることができる。そのような多価フェノール化合物としては、例えば、次のようなものが挙げられる。

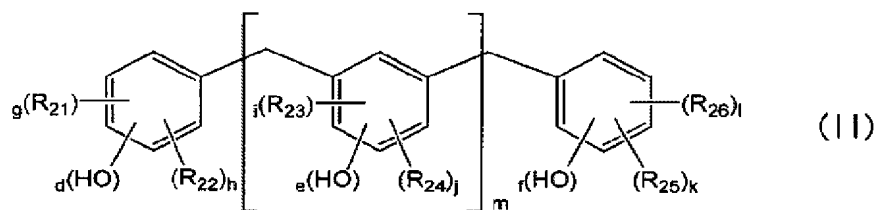
ビス(2, 3, 4-トリヒドロキシフェニル)メタン、2-(4-ヒドロキシフェニル)-2-(4'-ヒドロキシフェニル)プロパン、2-(2, 3, 4-トリヒドロキシフェニル)-2-(2', 3', 4'-トリヒドロキシフェニル)プロパン、ビス(4-ヒドロキシ-3, 5-ジメチルフェニル)-2-ヒドロキシフェニルメタン、ビス(4-ヒドロキシ-3, 5-ジメチルフェニル)-4-ヒドロキシフェニルメタン、ビス(4-ヒドロキシ-2, 5-ジメチルフェニル)-2-ヒドロキシフェニルメタン、ビス(4-ヒドロキシ-3, 5-ジメチルフェニル)-3, 4-ジヒドロキシフェニルメタン、ビス(4-ヒドロキシ-2, 5-ジメチルフェニル)-3, 4-ジヒドロキシフェニルメタン、ビス(4-ヒドロキシ-3-メチルフェニル)-3, 4-ジヒドロキシフェニルメタン、ビス(4-ヒドロキシ-3-メチルフェニル)-2-ヒドロキシフェニルメタン、ビス(3-シクロヘキシル-4-ヒドロキシ-6-メチルフェニル)-2-ヒドロキシフェニルメタン、ビス(3-シクロヘキシル-4-ヒドロキシ-6-メチルフェニル)-4-ヒドロキシフェニルメタン、ビス(3-シクロヘキシル-4-ヒドロキシ-6-メチルフェニル)-3, 4-ジヒドロキシフェニルメタン、ビス(4-ヒドロキシ-3, 5-ジメチルフェニル)-2-ヒドロキシフェニルメタン、ビス(4-ヒドロキシ-2, 3, 5-トリメチルフェニル)-2-ヒドロキシフェニルメタン、ビス(4-ヒドロキシ-2, 3, 5-トリメチルフェニル)-3-ヒドロキシフェニルメタン、ビス(4-ヒドロキシ-2, 3, 5-トリメチルフェニル)-4-ヒドロキシフェニルメタン、1-[1-(4-ヒドロキシフェニル)イソプロピル]-4-[1, 1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)エチル]ベンゼン、フェノール、m-クレゾール、p-クレゾールまたはキシレノールなどのフェノール類のホルマリン縮合物の4核体などが挙げられる。

[0024] 本発明においては、特に、下記一般式(I)、(II)、または(III)で表される多価フェノール化合物からなる群から選択される少なくとも1種が好ましい。下記に示すような、水酸基を有するベンゼン環(置換基を有していてもよい)構造を有することにより、本発明の効果に優れる。その理由としては、該構造を有することにより、アモルファス(非晶質)性が高く、その安定性も良好な膜を形成する機能を発揮するとともに、アルコールに対する高い溶解性を有することが考えられる。

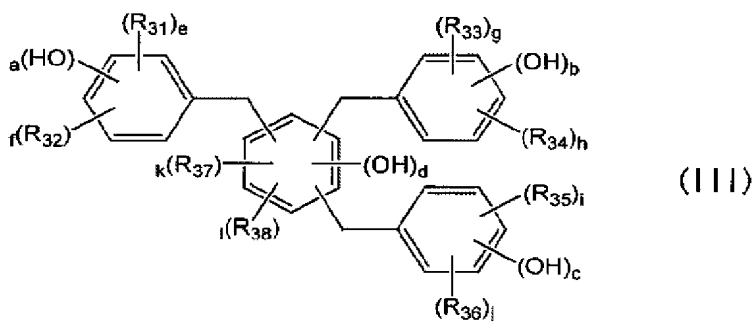
[0025] [化7]



[0026] [化8]



[0027] [化9]



[0028] 上記一般式(I)中、 $R_{11} \sim R_{17}$ は、それぞれ独立に、直鎖状、分岐状または環状の、

炭素数1～10、好ましくは1～5の低級アルキル基、5～6の環状アルキル基または芳香族炭化水素基である。該アルキル基または芳香族炭化水素基は、その構造中に、酸素原子、窒素原子、硫黄原子等のヘテロ原子を含んでもよい。芳香族炭化水素基としては、フェニル基、トリル基、キシリル基、メシチル基、フェネチル基、ナフチル基などが挙げられる。

g、jはそれぞれ独立に1以上、好ましくは1～2の整数であり、k、qはそれぞれ独立に0または1以上、好ましくは2を超えない整数であり、かつ $g+j+k+q$ が5以下である。

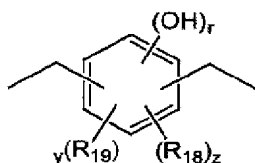
hは1以上、好ましくは1～2の整数であり、l、mはそれぞれ独立に0または1以上、好ましくは2を超えない整数であり、かつ $h+l+m$ が4以下である。

iは1以上、好ましくは1～2の整数であり、n、oはそれぞれ独立に0または1以上、好ましくは2を超えない整数であり、かつ $i+n+o$ が4以下である。

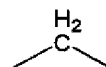
pは0または1であり、好ましくは1である。

Xは下記一般式(Ia)または(Ib)で表される基である。

[0029] [化10]



(Ia)



(Ib)

(式(Ia)中、 R_{18} 、 R_{19} は、上記 R_{11} ～ R_{17} と同様、それぞれ独立に炭素数1～10のアルキル基または芳香族炭化水素基であって、その構造中にヘテロ原子を含んでもよく、r、y、zはそれぞれ独立に0又は1以上の整数であり、かつ $r+y+z$ が4以下である)

[0030] これらの中でも、 R_{11} がシクロアルキル基であり、jの数が1、かつ R_{12} が低級アルキル基であり、kの数が1、かつgの数が1のものが、好ましい。

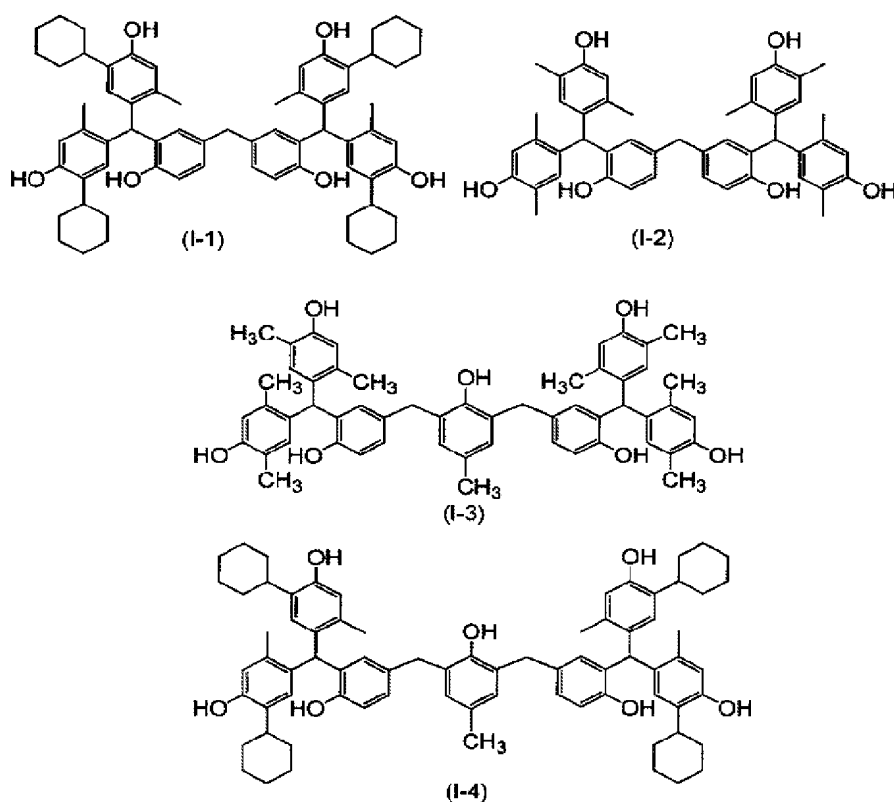
さらに、好ましくは、 R_{11} がシクロアルキル基であり、jの数が1、かつ R_{12} が低級アルキル基であり、kの数が1、かつgの数が1であり、かつqとlとmとnとoが0であり、hとiがと

もに1である化合物が、LERの低減された高解像性で微細なパターンが形成できるので好ましい。

Xは前記一般式(Ib)で表される基が合成が容易である点で最も好ましい。

[0031] 上記一般式(I)で表される多価フェノール化合物のなかでも、最も好ましいものは、下記式(I-1)、(I-2)、(I-3)、及び(I-4)で表される多価フェノール化合物である。

[0032] [化11]



[0033] 上記一般式(II)中、 $R_{21} \sim R_{26}$ は、それぞれ独立に、直鎖状、分岐状または環状の、炭素数1~10、好ましくは1~5の低級アルキル基、5~6の環状アルキル基または芳香族炭化水素基である。該アルキル基または芳香族炭化水素基は、その構造中に、酸素原子、窒素原子、硫黄原子等のヘテロ原子を含んでもよい。芳香族炭化水素基としては、フェニル基、トリル基、キシリル基、メシチル基、フェネチル基、ナフチル基などが挙げられる。これらの中でも $R_{21} \sim R_{26}$ は全て低級アルキル基が好ましい。

d、gはそれぞれ独立に1以上、好ましくは1~2の整数であり、hは0または1以上、

好ましくは2を超えない整数であり、かつ $d+g+h$ が5以下である。

e, i はそれぞれ独立に1以上、好ましくは1～2の整数であり、 j は0または1以上、好ましくは2を超えない整数であり、かつ $e+i+j$ が4以下である。

f, k はそれぞれ独立に1以上、好ましくは1～2の整数であり、 l は0または1以上、好ましくは2を超えない整数であり、かつ $f+k+l$ が5以下である。

m は1～20、好ましくは2～10の整数である。

[0034] 上記一般式(III)中、 $R_{31} \sim R_{36}$ は、それぞれ独立に、直鎖状、分岐状または環状の、炭素数1～10、好ましくは1～5の低級アルキル基、5～6の環状アルキル基または芳香族炭化水素基である。該アルキル基または芳香族炭化水素基は、その構造中に、酸素原子、窒素原子、硫黄原子等のヘテロ原子を含んでもよい。芳香族炭化水素基としては、フェニル基、トリル基、キシリル基、メシチル基、フェネチル基、ナフチル基などが挙げられる。これらの中でも $R_{31} \sim R_{36}$ は全て低級アルキル基が好ましい。

a, e はそれぞれ独立に1以上、好ましくは1～2の整数であり、 f は0または1以上、好ましくは2を超えない整数であり、かつ $a+e+f$ が5以下である。

b, h はそれぞれ独立に1以上、好ましくは1～2の整数であり、 g は0または1以上、好ましくは2を超えない整数であり、かつ $b+h+g$ が5以下である。

c, i はそれぞれ独立に1以上、好ましくは1～2の整数であり、 j は0または1以上、好ましくは2を超えない整数であり、かつ $c+i+j$ が5以下である。

d は1以上、好ましくは1～2の整数であり、 k, l はそれぞれ独立に0または1以上、好ましくは2を超えない整数であり、かつ $d+k+l$ が3以下である。

[0035] 本発明において、多価フェノール化合物(a)は、分子量が300～2500である必要があり、好ましくは450～1500、より好ましくは500～1200である。分子量が上限値以下であることにより、ラフネスが低減され、パターン形状がさらに向上し、また、解像性も向上する。また、下限値以上であることにより、良好なプロファイル形状のレジストパターンが形成できる。

[0036] また、多価フェノール化合物(a)は、分子量の分散度(M_w/M_n)が1.5以下であると、さらに本発明の効果に優れるため、好ましい。これは、多価フェノール化合物(a)が、分散度が1.5以下という狭い分子量分布を有することにより、多価フェノール材

料中に、酸解離性溶解抑制基で保護されているフェノール性水酸基の数(保護数)が異なる複数の化合物(A1)が含まれていても、各化合物(A1)のアルカリ溶解性が比較的均一になるためと考えられる。分散度は小さいほど好ましく、より好ましくは1.4以下、最も好ましくは1.3以下である。

なお、分散度とは通常、ポリマー等の多分散系の化合物に用いられるものであるが、単分散の化合物であっても、製造時における副生物や残留する出発物質などの不純物の存在により、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)等で分析した際に、見かけ上、その分子量に分布が生じる場合がある。つまり、単分散の化合物の場合に分散度が1であるとは純度が100%であることを意味し、分散度が大きいほど不純物の量が多い。本発明において、分散度は、このような見かけ上の分子量分布を示す化合物について、一般的に用いられているポリマーの質量平均分子量(Mw)および数平均分子量(Mn)の測定方法、例えばGPC等によりMwおよびMnを測定し、Mw/Mn比を求めることにより算出できる。

分散度は、最終目的生成物である多価フェノール化合物(a)を合成後、反応副生成物や不純物を精製除去したり、分子量分別処理等の公知の方法により不要な分子量部分を除去して調節することができる。

[0037] 多価フェノール化合物(a)は、スピコート法によりアモルファス(非晶質)な膜を形成しうる材料である必要がある。ここで、アモルファスな膜とは結晶化しない光学的に透明な膜を意味する。スピコート法は、一般的に用いられている薄膜形成手法の1つであり、多価フェノール化合物がスピコート法によりアモルファスな膜を形成しうる材料であるかどうかは、8インチシリコンウェーハ上にスピコート法により形成した塗膜が全面透明であるか否かにより判別できる。より具体的には、例えば以下のようにして判別できる。まず、当該多価フェノール材料に、一般的にレジスト溶剤に用いられている溶剤を用いて、例えば乳酸エチル／プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート＝40／60(質量比)の混合溶剤(以下、EMと略記する)を、濃度が14質量%となるよう溶解し、超音波洗浄器を用いて超音波処理(溶解処理)を施して溶解させ、該溶液を、ウェーハ上に1500rpmにてスピコートし、任意に乾燥ベーク(PAB, Post Applied Bake)を110℃、90秒の条件で施し、この状態で、目視にて、

透明かどうかによりアモルファスな膜が形成されているかどうかを確認する。なお、透明でない曇った膜はアモルファスな膜ではない。

本発明において、多価フェノール化合物(a)は、上述のようにして形成されたアモルファスな膜の安定性が良好であることが好ましく、例えば上記PAB後、室温環境下で2週間放置した後も、アモルファスな状態が維持されていることが好ましい。

[0038] 化合物(A1)は、上記多価フェノール化合物(a)のフェノール性水酸基の水酸基の水素原子の一部または全部が上記一般式(p1)または(p2)で表される酸解離性溶解抑制基からなる群から選択される少なくとも1種で置換されているものである。

化合物(A1)においては、露光により酸を発生する酸発生剤成分(B)とともにレジスト組成物に配合された場合に、露光により酸発生剤成分(B)から発生した酸が作用すると、酸解離溶解抑制基が解離する。解離前は化合物(A1)全体をアルカリ不溶とするアルカリ溶解抑制性を有するとともに、解離後は化合物(A1)全体をアルカリ可溶性へ変化させる、いわゆる酸解離性溶解抑制基である。

[0039] 本発明において、化合物(A1)は、本発明の効果を損なわない範囲で、式(p1)または(p2)で表される基以外の酸解離性溶解抑制基により、そのフェノール性水酸基の水素原子の一部が置換されていてもよい。かかる酸解離性溶解抑制基としては、特に制限はなく、KrFやArF用の化学増幅型レジスト組成物に用いられるヒドロキシスチレン系樹脂、(メタ)アクリル酸系樹脂等において提案されているもののなかから適宜選択して用いることができる。

具体的には、直鎖状アルコキシアルキル基、第3級アルキルオキシカルボニル基、第3級アルキル基、環状エーテル基等が挙げられる。

直鎖状アルコキシアルキル基として、具体的には、1-エトキシエチル基、1-エトキシメチル基、1-メトキシメチルエチル基、1-メトキシメチル基、1-イソプロポキシエチル基、1-メトキシプロピル基、1-エトキシプロピル基、1-n-ブトキシエチル基等が挙げられる。

第3級アルキルオキシカルボニル基として、具体的には、tert-ブチルオキシカルボニル基、tert-アミルオキシカルボニル基等が挙げられる。

第3級アルキル基として、具体的には、tert-ブチル基、tert-アミル基などのよう

な鎖状第3級アルキル基、2-メチルーアダマンチル基、2-エチルアダマンチル基などのような脂肪族多環式基を含む第3級アルキル基等が挙げられる。

環状エーテル基として、具体的には、テトラヒドロピラニル基、テトラヒドロフラニル基等が挙げられる。

これらの中でも、解離性に優れ、化合物(A1)の均一性を高め、LERを向上させることが可能な点から、直鎖状アルコキシアルキル基が好ましく、1-エトキシエチル基や1-エトキシメチル基がより好ましい。

[0040] 化合物(A1)は、たとえば、多価フェノール化合物(a)のフェノール性水酸基の水素原子の一部または全部を、周知の方法により、酸解離性溶解抑制基(式(p1)または(p2)で表される基、および任意のその他の酸解離性溶解抑制基)で置換することにより製造できる。

多価フェノール化合物(a)は、例えば、ビスサリチルアルデヒド誘導体とフェノール誘導体(ビスサリチルアルデヒド誘導体に対して約4等量)とを有機溶剤に溶解した後、酸性条件下で反応させることで合成することができる。

[0041] 《溶解抑制剤》

本発明の化合物(A1)は、溶解抑制剤としても好適に用いることができる。該溶解抑制剤を用いることで、溶解コントラストが向上して、解像性やレジストパターン形状が良好となる。本発明の溶解抑制剤は、保護基付の樹脂成分と酸発生剤成分を含む2成分系の化学増幅型レジスト組成物に添加して用いることもできるし、保護基を持たない樹脂成分と酸発生剤と溶解抑制剤として本発明の化合物(A1)を用いる、いわゆる3成分系の化学増幅型のレジスト組成物としても用いることができる。

[0042] 《レジスト組成物》

本発明のレジスト組成物は、酸解離性溶解抑制基を有し、酸の作用によりアルカリ溶解性が増大する基材成分(A)(以下、(A)成分ということがある)と、露光により酸を発生する酸発生剤成分(B)(以下、(B)成分ということがある)とを含有するものである。

前記(A)成分においては、露光により前記(B)成分から発生した酸が作用すると、酸解離性溶解抑制基が解離し、これによって(A)成分全体がアルカリ不溶性からア

ルカリ可溶性に変化する。そのため、レジストパターンの形成において、該レジスト組成物からなるレジスト膜を選択的に露光すると、または露光に加えて露光後加熱すると、露光部はアルカリ可溶性へ転じる一方で未露光部はアルカリ不溶性のまま変化しないので、アルカリ現像することによりポジ型のレジストパターンが形成できる。

[0043] 本発明のレジスト組成物においては、(A)成分が、上記本発明の化合物(A1)を含む必要がある。

化合物(A1)は、1種単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

[0044] 化合物(A1)として、多価フェノール化合物(a)の構造が同じであって、かつ酸解離性溶解抑制基(式(p1)または(p2)で表される基、および任意のその他の酸解離性溶解抑制基)によりその水素原子が置換されている(以下、単に「フェノール性水酸基が保護されている」ということがある)フェノール性水酸基の数(保護数)が異なる複数の化合物(以下、「異なる複数の化合物」ということがある)を含む場合、各異なる複数の化合物の保護数が近いほど、本発明の効果に優れ、好ましい。

化合物(A1)における各異なる複数の化合物の割合は、逆相クロマトグラフィー等の手段により測定することができる。

また、各異なる複数の化合物における保護数は、多価フェノール化合物(a)のフェノール性水酸基を上記酸解離性溶解抑制基で保護する際の条件等により調節できる。

[0045] (A)成分中、化合物(A1)の割合は、40質量%超であることが好ましく、50質量%超であることがより好ましく、80質量%超がさらに好ましく、最も好ましくは100質量%である。

(A)成分中の化合物(A1)の割合は、逆相クロマトグラフィー等の手段により測定することができる。

[0046] (A)成分は、前記多価フェノール化合物(a)における前記フェノール性水酸基が酸解離性溶解抑制基により全く保護されていないもの、すなわち多価フェノール化合物(a)そのものを含んでもよい。

(A)成分中、多価フェノール化合物(a)の割合は少ないほど好ましく、60質量%以下であることがより好ましく、50質量%以下であることがより好ましく、10質量%以下

であることがさらに好ましく、最も好ましくは0質量%である。多価フェノール化合物(a)が60質量%以下であることにより、パターンを形成した際、ラフネスを低減できる。また、解像性にも優れる。

(A)成分中の多価フェノール化合物(a)の割合は、たとえばゲルパーミュエーションクロマトグラフ(GPC)により多価フェノール化合物(a)を除去する等により調整できる。

(A)成分中の多価フェノール化合物(a)の割合は、逆相クロマトグラフィー等の手段により測定することができる。

[0047] (A)成分において、(A)成分中のフェノール性水酸基の保護率、すなわち、酸解離性溶解抑制基で保護されたフェノール性水酸基および保護されていないフェノール性水酸基の合計量に対する酸解離性溶解抑制基で保護されたフェノール性水酸基の割合は、多価フェノール化合物(a)の構造やフェノール性水酸基の数、所望する各種リソグラフィー特性等を考慮して適宜決定することができる。たとえば解像性、ラフネス低減効果を考慮すると、5～50モル%が好ましく、7～45モル%がより好ましく、15～45モル%がさらに好ましい。

[0048] (A)成分は、さらに、本発明の効果を損なわない範囲で、これまで化学増幅型レジスト層の基材成分として提案されている任意の樹脂成分(以下、(A3)成分ということがある)を含有していてもよい。

かかる(A3)成分としては、例えば従来の化学増幅型のKrF用ポジ型レジスト組成物、ArF用ポジ型レジスト組成物等のベース樹脂として提案されているものが挙げられ、レジストパターン形成時に用いる露光光源の種類に応じて適宜選択できる。

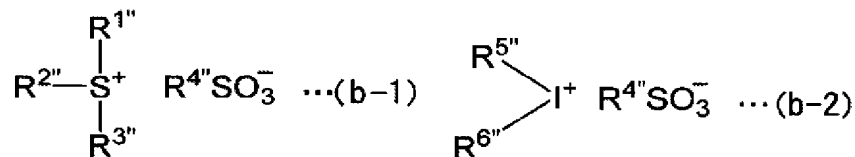
[0049] 本発明のレジスト組成物における(A)成分の含有量は、形成しようとするレジスト膜厚に応じて調整すればよい。

[0050] (B)成分としては、特に限定されず、これまで、化学増幅型レジスト用の酸発生剤として提案されているものを使用することができる。このような酸発生剤としては、これまで、ヨードニウム塩やスルホニウム塩などのオニウム塩系酸発生剤、オキシムスルホネート系酸発生剤、ビスアルキルまたはビスアリールスルホニルジアゾメタン類、ポリ(ビススルホニル)ジアゾメタン類などのジアゾメタン系酸発生剤、ニトロベンジルスルホネ

ート系酸発生剤、イミノスルホネート系酸発生剤、ジスルホン系酸発生剤など多種のものが知られている。

オニウム塩系酸発生剤としては、下記一般式(b-1)または(b-2)で表される化合物が挙げられる。

[0051] [化12]



[式中、 $\text{R}^{1''} \sim \text{R}^{3''}$ は、それぞれ独立に、アリール基またはアルキル基を表し; $\text{R}^{4''}$ は、直鎖、分岐または環状のアルキル基またはフッ素化アルキル基を表し; $\text{R}^{1''} \sim \text{R}^{3''}$ のうち少なくとも1つはアリール基を表し、 $\text{R}^{5''} \sim \text{R}^{6''}$ のうち少なくとも1つはアリール基を表す。]

[0052] 式(b-1)中、 $\text{R}^{1''} \sim \text{R}^{3''}$ はそれぞれ独立にアリール基またはアルキル基を表す。 $\text{R}^{1''} \sim \text{R}^{3''}$ のうち、少なくとも1つはアリール基を表す。 $\text{R}^{1''} \sim \text{R}^{3''}$ のうち、2以上がアリール基であることが好ましく、 $\text{R}^{1''} \sim \text{R}^{3''}$ のすべてがアリール基であることが最も好ましい。

$\text{R}^{1''} \sim \text{R}^{3''}$ のアリール基としては、特に制限はなく、例えば、炭素数6～20のアリール基であって、該アリール基は、その水素原子の一部または全部がアルキル基、アルコキシ基、ハロゲン原子等で置換されていてもよく、されていなくてもよい。アリール基としては、安価に合成可能なことから、炭素数6～10のアリール基が好ましい。具体的には、たとえばフェニル基、ナフチル基が挙げられる。

前記アリール基の水素原子が置換されていても良いアルキル基としては、炭素数1～5のアルキル基が好ましく、メチル基、エチル基、プロピル基、n-ブチル基、tert-ブチル基であることが最も好ましい。

前記アリール基の水素原子が置換されていても良いアルコキシ基としては、炭素数1～5のアルコキシ基が好ましく、メトキシ基、エトキシ基が最も好ましい。

前記アリール基の水素原子が置換されていても良いハロゲン原子としては、フッ素

原子であることが好ましい。

$R^{1''}$ ～ $R^{3''}$ のアルキル基としては、特に制限はなく、例えば炭素数1～10の直鎖状、分岐状または環状のアルキル基等が挙げられる。解像性に優れる点から、炭素数1～5であることが好ましい。具体的には、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、イソブチル基、*n*-ペンチル基、シクロペンチル基、ヘキシル基、シクロヘキシル基、ノニル基、デカニル基等が挙げられ、解像性に優れ、また安価に合成可能なことから好ましいものとして、メチル基を挙げることができる。

これらの中で、 R^1 ～ R^3 はすべてフェニル基であることが最も好ましい。

[0053] 式(b-2)中、 $R^{5''}$ ～ $R^{6''}$ はそれぞれ独立にアリール基またはアルキル基を表す。 $R^{5''}$ ～ $R^{6''}$ のうち、少なくとも1つはアリール基を表す。 $R^{5''}$ ～ $R^{6''}$ のうち、2以上がアリール基であることが好ましく、 $R^{5''}$ ～ $R^{6''}$ のすべてがアリール基であることが最も好ましい。

。
 $R^{5''}$ ～ $R^{6''}$ のアリール基としては、 $R^{1''}$ ～ $R^{3''}$ のアリール基と同様のものが挙げられる。

。
 $R^{5''}$ ～ $R^{6''}$ のアルキル基としては、 $R^{1''}$ ～ $R^{3''}$ のアルキル基と同様のものが挙げられる。

これらの中で、 $R^{5''}$ ～ $R^{6''}$ はすべてフェニル基であることが最も好ましい。

[0054] 前記一般式(b-1)及び(b-2)中の $R^{4''}$ としては、直鎖または環状のアルキル基、またはフッ素化アルキル基であることが最も好ましい。

前記直鎖のアルキル基としては、炭素数1～10であることが好ましく、炭素数1～8であることがさらに好ましく、炭素数1～4であることが最も好ましい。

前記環状のアルキル基としては、前記 R^1 で示したような環式基であって、炭素数4～15であることが好ましく、炭素数4～10であることがさらに好ましく、炭素数6～10であることが最も好ましい。

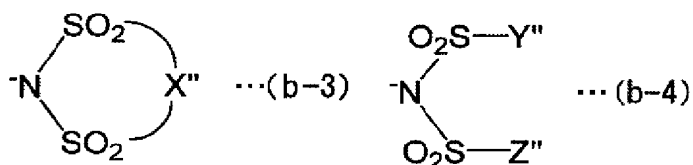
前記フッ素化アルキル基としては、炭素数1～10であることが好ましく、炭素数1～8であることがさらに好ましく、炭素数1～4であることが最も好ましい。また、該フッ化アルキル基のフッ素化率(アルキル基中のフッ素原子の割合)は、好ましくは10～100%、さらに好ましくは50～100%であり、特に水素原子をすべてフッ素原子で置換

したものが、酸の強度が強くなるので好ましい。

[0055] オニウム塩系酸発生剤の具体例としては、ジフェニルヨードニウムのトリフルオロメタンスルホネートまたはノナフルオロブタンスルホネート、ビス(4-tert-ブチルフェニル)ヨードニウムのトリフルオロメタンスルホネートまたはノナフルオロブタンスルホネート、トリフェニルスルホニウムのトリフルオロメタンスルホネート、そのヘプタフルオロプロパンスルホネートまたはそのノナフルオロブタンスルホネート、トリ(4-メチルフェニル)スルホニウムのトリフルオロメタンスルホネート、そのヘプタフルオロプロパンスルホネートまたはそのノナフルオロブタンスルホネート、ジメチル(4-ヒドロキシナフチル)スルホニウムのトリフルオロメタンスルホネート、そのヘプタフルオロプロパンスルホネートまたはそのノナフルオロブタンスルホネート、モノフェニルジメチルスルホニウムのトリフルオロメタンスルホネート、そのヘプタフルオロプロパンスルホネートまたはそのノナフルオロブタンスルホネート、ジフェニルモノメチルスルホニウムのトリフルオロメタンスルホネート、そのヘプタフルオロプロパンスルホネートまたはそのノナフルオロブタンスルホネート、(4-メチルフェニル)ジフェニルスルホニウムのトリフルオロメタンスルホネート、そのヘプタフルオロプロパンスルホネートまたはそのノナフルオロブタンスルホネート、(4-メトキシフェニル)ジフェニルスルホニウムのトリフルオロメタンスルホネート、そのヘプタフルオロプロパンスルホネートまたはそのノナフルオロブタンスルホネート、トリ(4-tert-ブチル)フェニルスルホニウムのトリフルオロメタンスルホネート、そのヘプタフルオロプロパンスルホネートまたはそのノナフルオロブタンスルホネートなどが挙げられる。また、前述のオニウム塩のアニオン部がメタンスルホネート、n-プロパンスルホネート、n-ブタンスルホネート、n-オクタンスルホネートであってもよい。

[0056] また、前記一般式(b-1)又は(b-2)において、アニオン部を下記一般式(b-3)又は(b-4)で表されるアニオン部に置き換えたものも用いることができる(カチオン部は(b-1)又は(b-2)と同様)。

[0057] [化13]



[式中、X”は、少なくとも1つの水素原子がフッ素原子で置換された炭素数2～6のアルキレン基を表し；Y”、Z”は、それぞれ独立に、少なくとも1つの水素原子がフッ素原子で置換された炭素数1～10のアルキル基を表す。]

[0058] X”は、少なくとも1つの水素原子がフッ素原子で置換された直鎖状または分岐状のアルキレン基であり、該アルキレン基の炭素数は2～6であり、好ましくは炭素数3～5、最も好ましくは炭素数3である。

Y”、Z”は、それぞれ独立に、少なくとも1つの水素原子がフッ素原子で置換された直鎖状または分岐状のアルキル基であり、該アルキル基の炭素数は1～10であり、好ましくは炭素数1～7、より好ましくは炭素数1～3である。

X”のアルキレン基の炭素数またはY”、Z”のアルキル基の炭素数は、上記炭素数の範囲内において、レジスト溶媒への溶解性も良好である等の理由により、小さいほど好ましい。

また、X”のアルキレン基またはY”、Z”のアルキル基において、フッ素原子で置換されている水素原子の数が多いほど、酸の強度が強くなり、また200nm以下の高エネルギー光や電子線に対する透明性が向上するので好ましい。該アルキレン基またはアルキル基中のフッ素原子の割合、すなわちフッ素化率は、好ましくは70～100%、さらに好ましくは90～100%であり、最も好ましくは、全ての水素原子がフッ素原子で置換されたパーフルオロアルキレン基またはパーフルオロアルキル基である。

[0059] オキシムスルホネート系酸発生剤の具体例としては、 α -(p-トルエンスルホンイルオキシイミノ)-ベンジルシアニド、 α -(p-クロロベンゼンスルホンイルオキシイミノ)-ベンジルシアニド、 α -(4-ニトロベンゼンスルホンイルオキシイミノ)-ベンジルシアニド、 α -(4-ニトロ-2-トリフルオロメチルベンゼンスルホンイルオキシイミノ)-ベンジルシアニド、 α -(ベンゼンスルホンイルオキシイミノ)-4-クロロベンジルシアニド、 α -(ベンゼンスルホンイルオキシイミノ)-2,4-ジクロロベンジルシアニド、 α -(ベンゼンスルホンイルオキシイミ

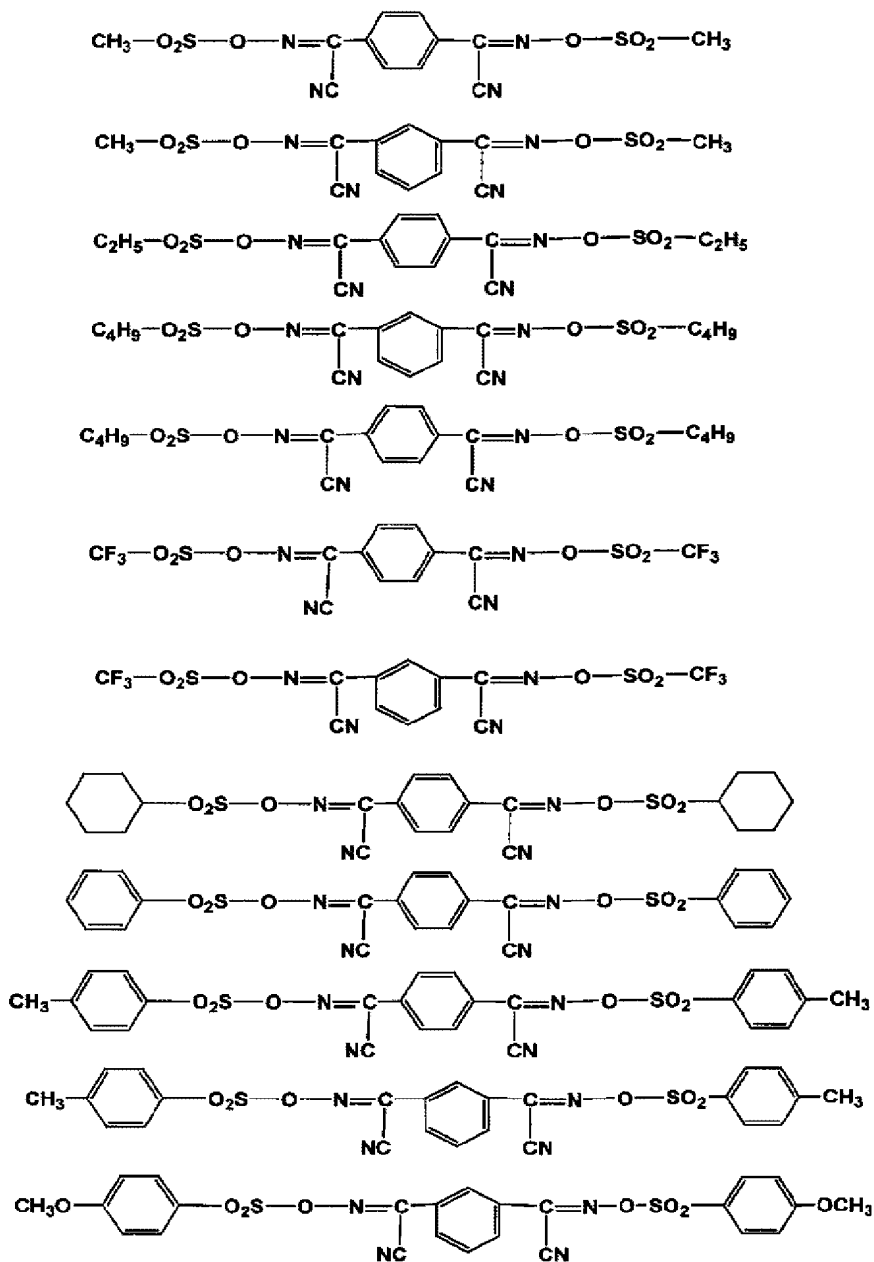
ミノ)-2, 6-ジクロロベンジルシアニド、 α -(ベンゼンスルホニルオキシイミノ)-4-メトキシベンジルシアニド、 α -(2-クロロベンゼンスルホニルオキシイミノ)-4-メトキシベンジルシアニド、 α -(ベンゼンスルホニルオキシイミノ)-チエン-2-イルアセトニトリル、 α -(4-ドデシルベンゼンスルホニルオキシイミノ)-ベンジルシアニド、 α -[(p-トルエンスルホニルオキシイミノ)-4-メトキシフェニル]アセトニトリル、 α -[(ドデシルベンゼンスルホニルオキシイミノ)-4-メトキシフェニル]アセトニトリル、 α -(トシルオキシイミノ)-4-チエニルシアニド、 α -(メチルスルホニルオキシイミノ)-1-シクロペンテニルアセトニトリル、 α -(メチルスルホニルオキシイミノ)-1-シクロヘキセニルアセトニトリル、 α -(メチルスルホニルオキシイミノ)-1-シクロヘプテニルアセトニトリル、 α -(メチルスルホニルオキシイミノ)-1-シクロオクテニルアセトニトリル、 α -(トリフルオロメチルスルホニルオキシイミノ)-1-シクロペンテニルアセトニトリル、 α -(トリフルオロメチルスルホニルオキシイミノ)-シクロヘキシルアセトニトリル、 α -(エチルスルホニルオキシイミノ)-エチルアセトニトリル、 α -(プロピルスルホニルオキシイミノ)-プロピルアセトニトリル、 α -(シクロヘキシルスルホニルオキシイミノ)-シクロペンチルアセトニトリル、 α -(シクロヘキシルスルホニルオキシイミノ)-シクロヘキシルアセトニトリル、 α -(シクロヘキシルスルホニルオキシイミノ)-1-シクロペンテニルアセトニトリル、 α -(エチルスルホニルオキシイミノ)-1-シクロペンテニルアセトニトリル、 α -(イソプロピルスルホニルオキシイミノ)-1-シクロペンテニルアセトニトリル、 α -(n-ブチルスルホニルオキシイミノ)-1-シクロペンテニルアセトニトリル、 α -(エチルスルホニルオキシイミノ)-1-シクロヘキセニルアセトニトリル、 α -(イソプロピルスルホニルオキシイミノ)-1-シクロヘキセニルアセトニトリル、 α -(n-ブチルスルホニルオキシイミノ)-1-シクロヘキセニルアセトニトリル、 α -(メチルスルホニルオキシイミノ)-フェニルアセトニトリル、 α -(メチルスルホニルオキシイミノ)-p-メトキシフェニルアセトニトリル、 α -(トリフルオロメチルスルホニルオキシイミノ)-フェニルアセトニトリル、 α -(トリフルオロメチルスルホニルオキシイミノ)-p-メトキシフェニルアセトニトリル、 α -(エチルスルホニルオキシイミノ)-p-メトキシフェニルアセトニトリル、 α -(プロピルスルホニルオキシイミノ)-p-メチルフェニルアセトニトリル、 α -(メチルスルホニルオキシイミノ)-p-ブロモフェニルアセトニトリルなどが挙げられる。これらの中で、 α -(メチルスルホニル

オキシイミノ) -p-メトキシフェニルアセトニトリルが好ましい。

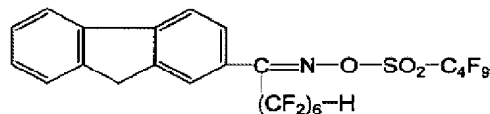
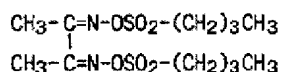
[0060] また、下記化学式で表されるオキシムスルホネート系酸発生剤も用いることができる。

。

[0061] [化14]



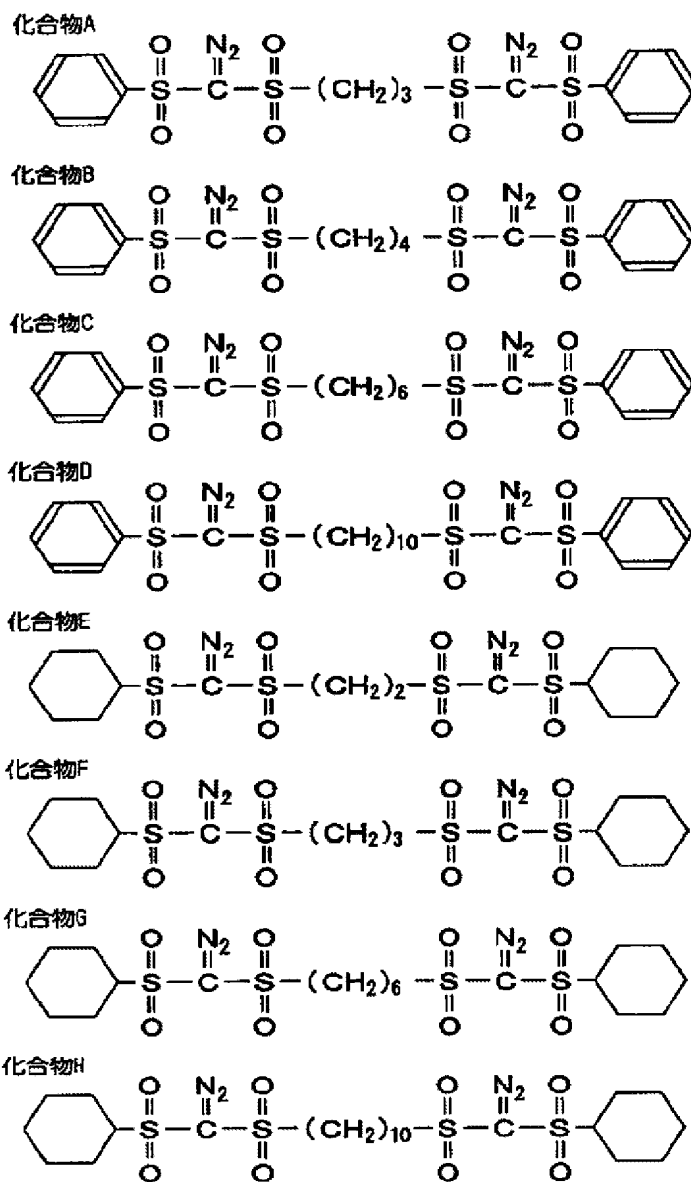
[0062] [化15]



[0063] ジアゾメタン系酸発生剤のうち、ビスアルキルまたはビスアリールスルホニルジアゾメタン類の具体例としては、ビス(イソプロピルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(p-トルエンスルホニル)ジアゾメタン、ビス(1, 1-ジメチルエチルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(シクロヘキシルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(2, 4-ジメチルフェニルスルホニル)ジアゾメタン等が挙げられる。

また、ポリ(ビススルホニル)ジアゾメタン類としては、例えば、以下に示す構造をもつ 1, 3-ビス(フェニルスルホニルジアゾメチルスルホニル)プロパン(化合物A)、1, 4-ビス(フェニルスルホニルジアゾメチルスルホニル)ブタン(化合物B)、1, 6-ビス(フェニルスルホニルジアゾメチルスルホニル)ヘキサン(化合物C)、1, 10-ビス(フェニルスルホニルジアゾメチルスルホニル)デカン(化合物D)、1, 2-ビス(シクロヘキシルスルホニルジアゾメチルスルホニル)エタン(化合物E)、1, 3-ビス(シクロヘキシルスルホニルジアゾメチルスルホニル)プロパン(化合物F)、1, 6-ビス(シクロヘキシルスルホニルジアゾメチルスルホニル)ヘキサン(化合物G)、1, 10-ビス(シクロヘキシルスルホニルジアゾメチルスルホニル)デカン(化合物H)などを挙げることができる。

[0064] [化16]



[0065] 本発明においては、中でも(B)成分としてフッ素化アルキルスルホン酸イオン又はアルキルスルホン酸イオンをアニオンとするオニウム塩を用いることが好ましい。

(B)成分としては、1種の酸発生剤を単独で用いてもよいし、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

(B)成分の含有量は、(A)成分100質量部に対し、0.5～30質量部、好ましくは1～10質量部とされる。上記範囲とすることでパターン形成が十分に行われる。また、均一な溶液が得られ、保存安定性が良好となるため好ましい。

[0066] 本発明のポジ型レジスト組成物は、上記(A)成分および(B)成分、および後述する各種任意成分を、有機溶剤(以下、(C)成分ということがある)に溶解させて製造することができる。

(C)成分としては、有機溶剤としては、使用する各成分を溶解し、均一な溶液とすることができるものであればよく、従来、化学増幅型レジストの溶剤として公知のものの中から任意のものを1種または2種以上適宜選択して用いることができる。

例えば、 γ -ブチロラクトン等のラクトン類や、アセトン、メチルエチルケトン、シクロヘキサノン、メチルイソアミルケトン、2-ヘプタノンなどのケトン類、エチレングリコール、エチレングリコールモノアセテート、ジエチレングリコール、ジエチレングリコールモノアセテート、プロピレングリコール、プロピレングリコールモノアセテート、ジプロピレングリコール、またはジプロピレングリコールモノアセテートのモノメチルエーテル、モノエチルエーテル、モノプロピルエーテル、モノブチルエーテルまたはモノフェニルエーテルなどの多価アルコール類およびその誘導体や、ジオキサンのような環式エーテル類や、乳酸メチル、乳酸エチル(EL)、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸ブチル、ピルビン酸メチル、ピルビン酸エチル、メトキシプロピオン酸メチル、エトキシプロピオン酸エチルなどのエステル類などを挙げることができる。

これらの有機溶剤は単独で用いてもよく、2種以上の混合溶剤として用いてもよい。また、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート(PGMEA)と極性溶剤とを混合した混合溶媒は好ましい。その配合比(質量比)は、PGMEAと極性溶剤との相溶性等を考慮して適宜決定すればよいが、好ましくは1:9~9:9:1、より好ましくは2:8~8:2の範囲内とすることが好ましい。

より具体的には、極性溶剤としてELを配合する場合は、PGMEA:ELの質量比が好ましくは1:9~9:1、より好ましくは2:8~8:2であると好ましい。

また、有機溶剤として、その他には、PGMEA及びELの中から選ばれる少なくとも1種と γ -ブチロラクトンとの混合溶剤も好ましい。この場合、混合割合としては、前者と後者の質量比が好ましくは70:30~95:5とされる。

(C)成分の使用量は特に限定しないが、基板等に塗布可能な濃度で、塗布膜厚に応じて適宜設定されるものであるが、一般的にはレジスト組成物の固形分濃度2~2

0質量%、好ましくは5～15質量%の範囲内となる様に用いられる。

- [0067] ポジ型レジスト組成物には、レジストパターン形状、引き置き経時安定性などを向上させるために、さらに任意の成分として、含窒素有機化合物(D) (以下、(D)成分という)を配合させることができる。

この(D)成分は、既に多種多様なものが提案されているので、公知のものから任意に用いれば良く、例えば、n-ヘキシルアミン、n-ヘプチルアミン、n-オクチルアミン、n-ノニルアミン、n-デシルアミン等のモノアルキルアミン;ジエチルアミン、ジ-n-プロピルアミン、ジ-n-ヘプチルアミン、ジ-n-オクチルアミン、ジシクロヘキシルアミン等のジアルキルアミン;トリメチルアミン、トリエチルアミン、トリ-n-プロピルアミン、トリ-n-ヘプチルアミン、トリ-n-ヘキシルアミン、トリ-n-ペンチルアミン、トリ-n-ヘプチルアミン、トリ-n-オクチルアミン、トリ-n-ノニルアミン、トリ-n-デカニルアミン、トリ-n-ドデシルアミン等のトリアルキルアミン;ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、ジイソプロパノールアミン、トリエタノールアミン、ジ-n-オクタノールアミン、トリ-n-オクタノールアミン等のアルキルアルコールアミンが挙げられる。これらの中でも、特に第2級脂肪族アミンや第3級脂肪族アミンが好ましく、炭素数5～10のトリアルキルアミンがさらに好ましく、トリ-n-オクチルアミンが最も好ましい。

これらは単独で用いてもよいし、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

(D)成分は、(A)成分100質量部に対して、通常0.01～5.0質量部の範囲で用いられる。

- [0068] また、本発明のポジ型レジスト組成物には、前記(D)成分の配合による感度劣化の防止、またレジストパターン形状、引き置き安定性等の向上の目的で、さらに任意の成分として、有機カルボン酸又はリンのオキシ酸若しくはその誘導体(E) (以下、(E)成分という)を含有させることができる。なお、(D)成分と(E)成分は併用することもできるし、いずれか1種を用いることもできる。

有機カルボン酸としては、例えば、マロン酸、クエン酸、リンゴ酸、コハク酸、安息香酸、サリチル酸などが好適である。

リンのオキシ酸若しくはその誘導体としては、リン酸、リン酸ジ-n-ヘプチルエステル

、リン酸ジフェニルエステルなどのリン酸又はそれらのエステルのような誘導体、ホスホン酸、ホスホン酸ジメチルエステル、ホスホン酸-ジ- n -ブチルエステル、フェニルホスホン酸、ホスホン酸ジフェニルエステル、ホスホン酸ジベンジルエステルなどのホスホン酸及びそれらのエステルのような誘導体、ホスフィン酸、フェニルホスフィン酸などのホスフィン酸及びそれらのエステルのような誘導体が挙げられ、これらの中で特にホスホン酸が好ましい。

(E)成分は、(A)成分100質量部当り0.01～5.0質量部の割合で用いられる。

[0069] 本発明のポジ型レジスト組成物には、さらに所望により混和性のある添加剤、例えばレジスト膜の性能を改良するための付加的樹脂、塗布性を向上させるための界面活性剤、溶解抑制剤、可塑剤、安定剤、着色剤、ハレーション防止剤、染料などを適宜、添加含有させることができる。

[0070] 《レジストパターン形成方法》

本発明のレジストパターン形成方法は、上記本発明のレジスト組成物を用いて基板上にレジスト膜を形成する工程、前記レジスト膜を露光する工程、前記レジスト膜を現像してレジストパターンを形成する工程を含むことを特徴とする。より具体的には、例えば以下の様なレジストパターン形成方法によりレジストパターンを形成することができる。すなわち、まずシリコンウェーハのような基板上に、上記レジスト組成物をスピナーなどで塗布し、任意にプレバーク(PAB)を施してレジスト膜を形成する。形成されたレジスト膜を、例えば電子線描画装置、EUV露光装置等の露光装置を用いて、マスクパターンを介した露光、またはマスクパターンを介さない電子線の直接照射による描画等により選択的に露光した後、PEB(露光後加熱)を施す。続いて、アルカリ現像液を用いて現像処理した後、リンス処理を行って、基板上の現像液および該現像液によって溶解したレジスト組成物を洗い流し、乾燥させて、レジストパターンを得る。

これらの工程は、周知の手法を用いて行うことができる。操作条件等は、使用するポジ型レジスト組成物の組成や特性に応じて適宜設定することが好ましい。

露光光源は、特に限定されず、ArFエキシマレーザー、KrFエキシマレーザー、F₂エキシマレーザー、EUV(極紫外線)、VUV(真空紫外線)、電子線、X線、軟X線な

どの放射線を用いて行うことができる。特に、本発明にかかるポジ型レジスト組成物は、電子線またはEUV、特に電子線に対して有効である。

使用するアルカリ現像液としては、特に限定されず、一般的に用いられているアルカリ現像液が使用できる。かかるアルカリ現像液としては、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド(TMAH)、トリメチルモノエチルアンモニウムヒドロキシド、ジメチルジエチルアンモニウムヒドロキシド、モノメチルトリエチルアンモニウムヒドロキシド、トリメチルモノプロピルアンモニウムヒドロキシド、トリメチルモノブチルアンモニウムヒドロキシド等の有機アルカリを水に溶解したアルカリ水溶液が挙げられる。

アルカリ現像液中のアルカリ濃度は、一般的に現像液として用いられる程度の濃度であれば特に限定されず、用いられるレジストの種類にも依存するが、パターン倒れを抑制しつつ微細なパターンを形成できることから、0.1～10質量%が好ましく、0.5～5質量%がより好ましく、2.0～3.5質量%がさらに好ましい。

アルカリ現像液には、前記アルカリとともに、所望に応じて、従来レジスト用のアルカリ現像液に慣用されている添加成分、例えば湿潤剤、安定剤、溶解助剤、界面活性剤等が添加されていてもよい。これらの添加成分はそれぞれ単独で添加してもよいし、2種以上を組み合わせで添加してもよい。

なお、場合によっては、上記アルカリ現像後ポストバーク工程を含んでもよいし、基板とレジスト膜との間には、有機系または無機系の反射防止膜を設けてもよい。

[0071] 上述したように、本発明の化合物(A1)、該化合物(A1)を含有するレジスト組成物、および該レジスト組成物を用いるレジストパターン形成方法によれば、解像性および形状に優れたレジストパターンを形成できる。

その理由としては、以下のことが推測される。すなわち、低分子量の多価フェノール化合物のフェノール性水酸基を酸解離性溶解抑制基で保護した化合物を用いたレジストにおいては、そのフェノール性水酸基の水素原子が酸解離性溶解抑制基で置換されていないフェノール性水酸基を有することにより、水素結合等が生じるなど、分子間相互作用が強まり、レジストの耐熱性を向上させ、たとえば通常用いられているバーク温度、たとえば100℃以上の温度で加熱した際に、十分にパターンが形成できる。一方、高解像性の要求が高まる中、解像性を高める手法の1つとしてフェノー

ル性水酸基の保護率を高くすることが考えられる。しかし、保護率を高くすると、水酸基の数が少なくなり、分子間力が低下して耐熱性が低下し、結果、レジストパターンが形成できなくなる(パターン形成能が低下する)。逆に、パターン形成能を高めるために保護率を低くすると、解像性が低下し、さらにアルカリ可溶性が高くなりすぎてしまい、露光部と未露光部の現像液に対する溶解性の差(溶解コントラスト)が小さく、パターン形成が困難となる。これに対し、本発明で用いられている式(p1)または(p2)で表される基は、分岐状または環状のアルキル基という嵩高い基を有することにより、高い溶解抑制作用を有しており、そのため、低い保護率でも十分に高い溶解コントラストが得られ、同時に水酸基が多く残っていることから、水酸基による分子間水素結合によりパターン形成能が保持され、結果、解像性にも形状にも優れたレジストパターンが形成できると推測される。

実施例

[0072] 以下、本発明の実施例を説明するが、本発明の範囲はこれらの実施例に限定されるものではない。

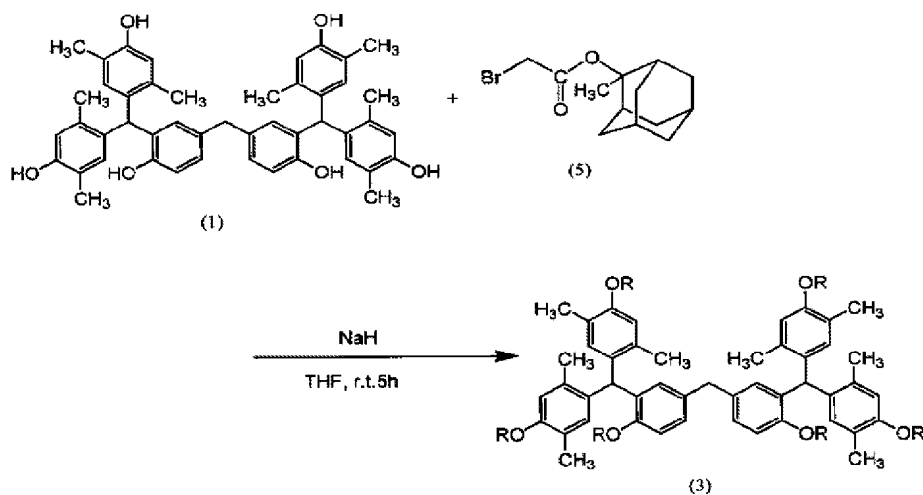
[製造例1]低分子フェノール化合物(1)の保護体(3)の合成

10gの低分子化合物(1)(本州化学工業製)を50gのテトラヒドロフラン(THF)に溶解し、0℃にて1.12gの60質量%水素化ナトリウム(NaH)を加えて10分攪拌し、8.01gのブromo酢酸-2-メチルー2-アダマンチル(5)を加え、室温(r. t.)で5時間攪拌した。反応終了後、水/酢酸エチルにて抽出精製を行い、分離した酢酸エチル溶液を硫酸ナトリウムにて乾燥後、減圧濃縮して、15.0gの保護体(3)を得た。

保護体(3)の保護率(下記式(3)中のRのうち、Rが下記式(5')で表される基である割合、¹H-NMRにより算出)は30.2モル%であった。

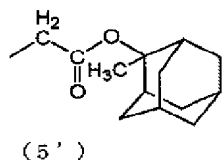
¹H-NMR(重ジメチルスルホキシド(DMSO)、内部標準:テトラメチルシラン) δ = 8.75-9.08(m 3.76H), 6.33-6.80(m 14H), 5.60-5.96(m 2H), 4.48-4.75(m 3.62H), 3.41-3.63(m 2H), 1.35-2.25(m 58.43H)

[0073] [化17]



(式(3)中、Rは水素原子または下記式(5')で表される基である。)

[0074] [化18]



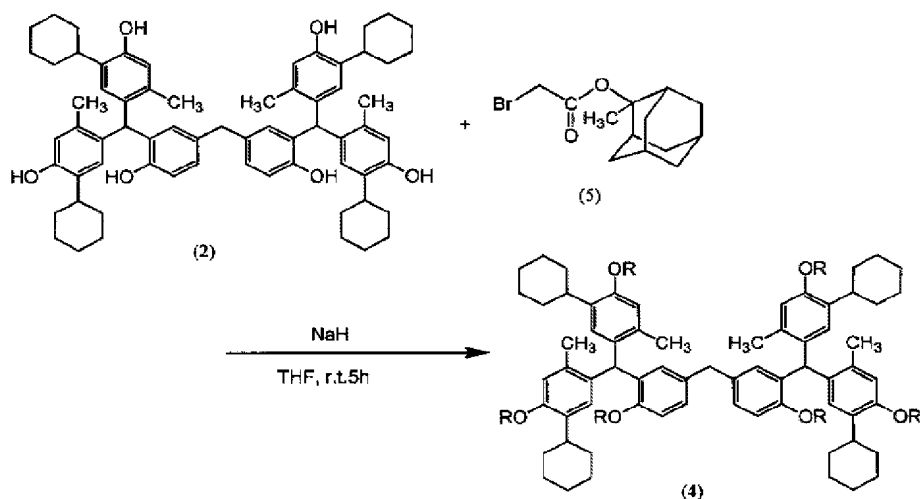
[0075] [製造例2]低分子フェノール化合物(2)の保護体(4)の合成

10gの低分子化合物(下式(2)、本州化学工業製)を30gのTHFに溶解し、0℃にて0.84gの60質量%NaHを加えて10分攪拌し、5.79gのプロモ酢酸-2-メチル-2-アダマンチル(下式(5))を加え、室温(r. t.)で5時間攪拌した。反応終了後、水/酢酸エチルにて抽出精製を行い、分離した酢酸エチル溶液を硫酸ナトリウムにて乾燥後、減圧濃縮して、13.6gの保護体(4)を得た。

保護体(4)の保護率(保護体(4)中のフェノール性水酸基の水素原子が上記式(5')で表される基で置換されている割合、 $^1\text{H-NMR}$ により算出)は29.5モル%であった。

$^1\text{H-NMR}$ (重DMSO、内部標準:テトラメチルシラン) $\delta = 8.70-9.06$ (m 3.89H), 6.50-6.80 (m 14H), 5.75-6.00 (m 2H), 4.41-4.72 (m 3.54H), 3.36-3.65 (m 2H), 0.98-2.25 (m 89.63H)

[0076] [化19]

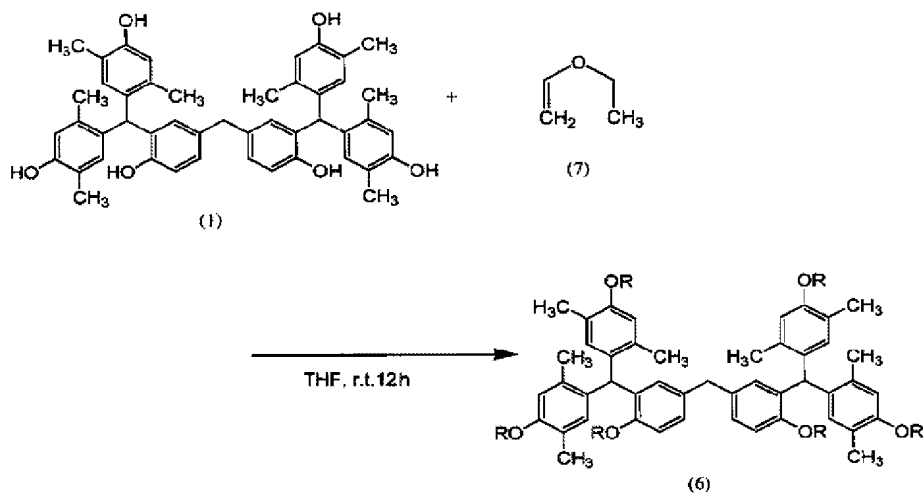


(式(4)中、Rは水素原子または上記式(5')で表される基である。)

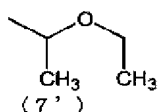
[0077] [比較製造例1] 低分子フェノール化合物(1)の保護体(6)の合成

10gの低分子化合物(1)をテトラヒドロフラン33gに溶解し、これにエチルビニルエーテル4.9gを添加して攪拌しながら室温にて12時間反応させた。反応終了後、水／酢酸エチル系にて抽出精製を行った。保護体(6)の保護率(下記式(6)中のRのうち、Rが下記式(7')で表される基である割合、 $^1\text{H-NMR}$ により算出)は50.1モル％であった。

[0078] [化20]



[0079] [化21]



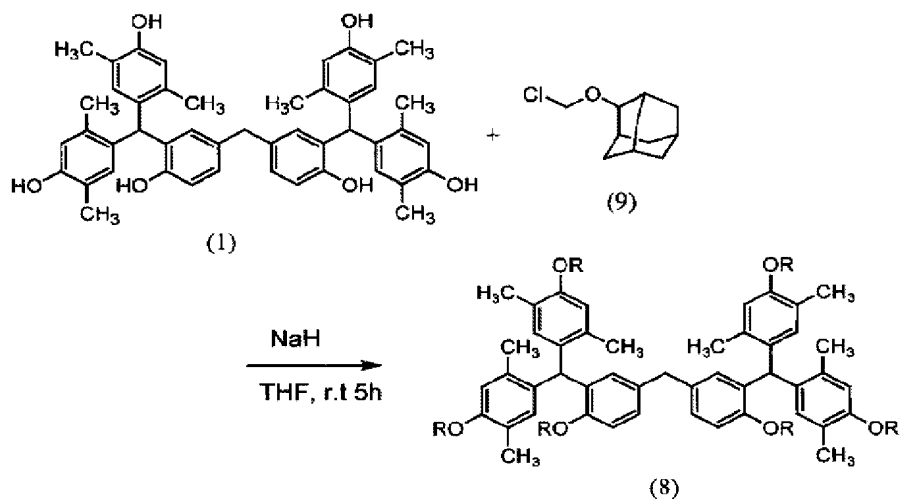
[0080] [製造例3]低分子フェノール化合物(1)の保護体(8)の合成

10gの低分子化合物(下式(1)、本州化学工業製)を30gのTHFに溶解し、0℃にて2gの60質量%NaHを加えて10分攪拌し、2-アダマンチルクロロメチルエーテル7g(下式(9))を加え、室温(r. t.)で5時間攪拌した。反応終了後、水/酢酸エチルにて抽出精製を行い、分離した酢酸エチル溶液を硫酸ナトリウムにて乾燥後、減圧濃縮して、13.0gの保護体(8)を得た。

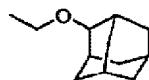
保護体(8)の保護率(保護体(8)中のフェノール性水酸基の水素原子が下記式(9')で表される基で置換されている割合、 $^1\text{H-NMR}$ により算出)は41.9モル%であった。

$^1\text{H-NMR}$ (重DMSO、内部標準:テトラメチルシラン) $\delta = 8.78-9.06$ (m 3.21H), 6.24-7.00 (m 14H), 5.62-5.75 (m 2H), 5.14-5.35 (m 5.03H), 3.40-3.58 (m 2H), 1.21-2.11 (m 66.74H)

[0081] [化22]



[0082] [化23]



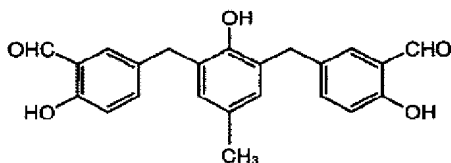
(9)'

[0083] [製造例4]低分子フェノール化合物(10)の保護体(11)の合成

[1]低分子フェノール化合物(10)の合成

まず、下記化学式で示す化合物(以下、「出発物質1」と略記する)を以下の様にして製造した。

[0084] [化24]



IUPAC名: 5-((3-((3-formyl-4-hydroxyphenyl)methyl)-2-hydroxy-5-methylphenyl)methyl)-2-hydroxybenzaldehyde)

[0085] 窒素雰囲気下、還流冷却器と温度計及び攪拌機を備えた1L容量の4ツロフラスコにサリチルアルデヒド244.0g(2.0モル)を計り取り、75質量%磷酸水溶液244.0gを室温で30分かけて滴下し混合した。

その混合液中に2,6-ビス(ヒドロキシメチル)-4-メチルフェノール[2,6-bis(hydroxymethyl)-4-methylphenol]84.0g(0.5モル)を60℃で6時間かけて粉体間欠添加し、その後17時間攪拌を続けた。この反応液にメチルイソブチルケトン366.0gを加えて分液を行い、水層235.0gを抜き取った。

その後、16質量%水酸化ナトリウム水溶液80.6gで中和した後、水150gを加えて80℃で水洗分液を行った。さらに2回同様の操作で水洗分液を行った後、160℃まで減圧濃縮し、その残渣に120℃でメチルイソブチルケトン94.0g、さらに110℃でトルエン470.0gを添加して晶析を行った。結晶を濾別しWET(湿潤)ケーキ160.6gを得た。

このWETケーキを再び1L容量の四ツロフラスコに仕込み、メチルイソブチルケトン240.0gを加えて溶解させた。その後、130℃まで常圧濃縮をし、そこにトルエン18

4. 0gを加えて再度115℃まで常圧濃縮を行った。その残渣にトルエン240. 0gを添加して晶析を行った。結晶を濾別し、目的物89. 7g(収率47. 7%)を得た。

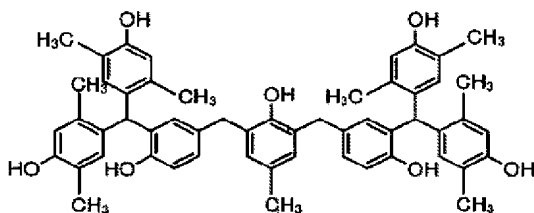
得られた化合物の¹H-NMR[重DMSO(ジメチルスルホキシド)、内部標準:テトラメチルシラン]の帰属データを表1に示した。なお表中「Ph」はフェノールを示す。

[0086] [表1]

シフト値(ppm)	帰属	シグナル形態	プロトン数
10. 54	-CHO	s	2
10. 23	Ph-OH	s	2
8. 31	Ph-OH	s	1
7. 48-6. 73	Ph-H	m	8
3. 86	-CH ₂	s	4
2. 11	-CH ₃	s	3

[0087] ついで、下記化学式で示す低分子フェノール化合物(10)を以下の様にして製造した。

[0088] [化25]



IUPAC名: 4-[(5-[(3-[(3-bis(4-hydroxy-2,5-dimethylphenyl)methyl]-4-hydroxyphenyl)methyl]-2-hydroxy-5-methylphenyl)methyl]-2-hydroxyphenyl)(4-hydroxy-2,5-dimethylphenyl)methyl]-2,5-dimethylphenol

[0089] 玉入りコンデンサー、0-200℃水銀温度計、攪拌棒をセットした、3L4ツロフラスコに、2, 5-キシレノール305g(分子量122、2. 5mol)、メタノール437. 3g(2, 5-キシレノールに対して1. 68質量倍)を仕込み、30℃にて攪拌し、溶解させた。溶解後、30℃で塩酸ガス103. 7g(分子量36. 5、2. 84mol)を吹き込んだ。さらに、30℃で「出発物質1」188. 0g(分子量:376、0. 5mol)を1時間かけて粉体間欠添加し反応させた。

その後、攪拌を30℃にて5時間行った後、75質量%燐酸水溶液 7. 7g(分子量:

98、0.06mol)を添加し、16質量%NaOH水溶液 727.5g(分子量:40、2.91mol)を滴下し、63℃以下にて中和した(途中で結晶が析出した。中和後はpH=5.4[pHはBCG(ブロムクレゾールグリーン)試験紙にて測定した。]となった。)。続いて、32℃まで冷却し、濾別にてWET(湿潤)粗結晶829.3gを得た。

得られたWET粗結晶 829.3g、メチルイソブチルケトン(MIBK)1268.1g(WET粗結晶に対して1.53質量倍)、純水400g(WET粗結晶に対して0.48質量倍)を、玉入りコンデンサー、0~200℃水銀温度計、攪拌棒をセットした3L4ツロフラスコに仕込み、70℃にて30分間攪拌混合させて結晶を完溶させた。

その後、攪拌を停止し、下層部の水層160.0gを抜き取った。さらに純水400gを70℃にて30分間攪拌混合させ、攪拌を停止し、下層部の水層394g抜き取った。さらに、純水400gを70℃にて30分間攪拌混合させ、攪拌を停止し、下層部の水層410.0g抜き取った。その後、内温130℃まで加熱し、溶媒を1310g留出させ、濃縮された内液にトルエン843.2g(WET粗結晶に対して0.98質量倍)を添加し、30℃まで冷却すると結晶が析出した。

析出した結晶を濾別、乾燥し、目的物381.0g得た。

[0090] 得られた目的物は、

純度:97.6%(HPLC(高速液体クロマトグラフィ)にて測定)

融点:275.8℃(DSC:示差走査熱量計)

収率:93.1%(「出発物質1」に対して)

外観:淡黄色粉末(目視)

であった。得られた目的物の分子量を液体クロマトグラフ質量分析法(LC-MS)により測定したところ、目的の分子量であることが確認された。¹H-NMR(重DMSO、内部標準:テトラメチルシラン)の帰属データを表2に記す。

[0091] [表2]

シフト値 (ppm)	帰属	シグナル形態	プロトン数
2.0-2.1	Ph-CH ₃	m	27
3.7	>CH ₂	m	4
5.7	>CH-	s	2
6.4-6.8	Ph-H	m	16
7.9	Ph-OH	s	1
8.8	Ph-OH	s	4
9.0	Ph-OH	s	2

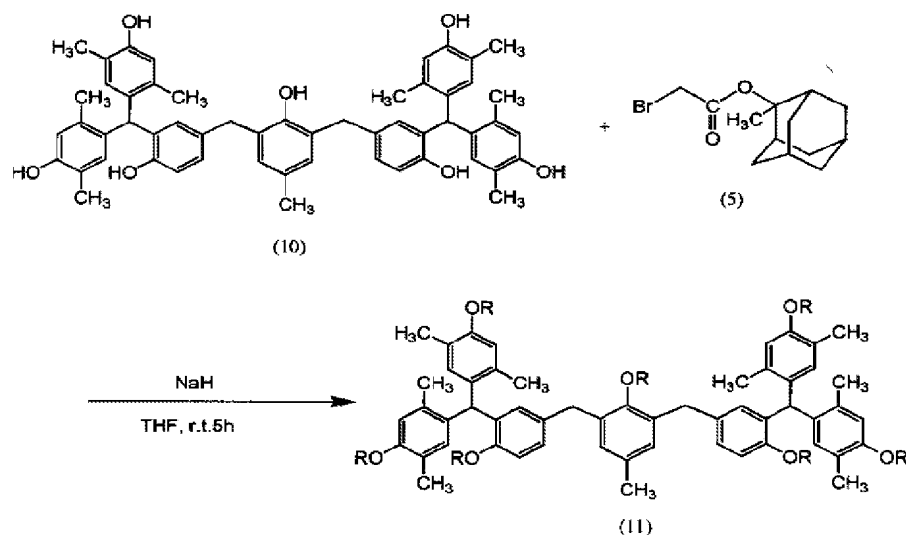
[0092] [2]低分子フェノール化合物(10)の保護体(11)の合成

10gの低分子フェノール化合物(10)(下式(10)、本州化学工業製)を40gのTHFに溶解し、0℃にて1.3gの60質量%NaHを加えて10分攪拌し、ブROMO酢酸-2-メチル-2-アダマンチル9.14g(下記式(5))を加え、室温(r. t.)で5時間攪拌した。反応終了後、水/酢酸エチルにて抽出精製を行い、分離した酢酸エチル溶液を硫酸ナトリウムにて乾燥後、減圧濃縮して、12.0gの保護体(11)を得た。

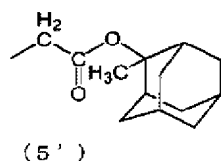
保護体(11)の保護率(保護体(11)中のフェノール性水酸基の水素原子が下記式(5')で表される基で置換されている割合、¹H-NMRにより算出)は25.6モル%であった。

¹H-NMR(重DMSO、内部標準:テトラメチルシラン) δ = 8.76-9.05
m 4.42H), 7.91-8.01(m 0.79H), 6.30-6.95(m 16H), 5.64-5.92(m 2H), 4.49-4.71(m 3.58H), 3.58-3.79(m 4H), 1.35-2.25(m 57.46H)

[0093] [化26]



[0094] [化27]



[0095] [製造例5]低分子フェノール化合物(10)の保護体(12)の合成

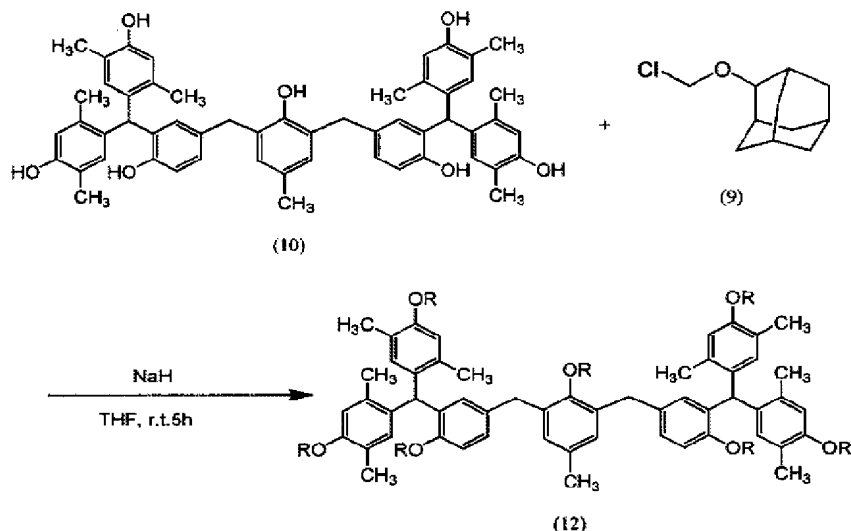
10gの低分子フェノール化合物(10)(下式(10)、本州化学工業製)を50gのTHFに溶解し、0℃にて1.6gの60質量%NaHを加えて10分攪拌し、2-アダマンチルクロロメチルエーテル5.5g(下式(9))を加え、室温(r. t.)で5時間攪拌した。反応終了後、水／酢酸エチルにて抽出精製を行い、分離した酢酸エチル溶液を硫酸ナトリウムにて乾燥後、減圧濃縮して、11.7gの保護体(12)を得た。

保護体(12)の保護率(保護体(12)中のフェノール性水酸基の水素原子が下記式(9')で表される基で置換されている割合、 $^1\text{H-NMR}$ により算出)は30.3モル%であった。

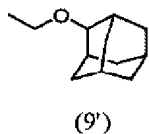
$^1\text{H-NMR}$ (重DMSO、内部標準:テトラメチルシラン) $\delta = 8.75-9.08$

m 3.97H), 7.89-8.00(m 0.91H), 6.25-6.98(m 16H), 5.64-5.79(m 2H), 5.12-5.30(m 4.24H), 3.46-3.75(m 4H), 1.18-2.15(m 56.69H)

[0096] [化28]



[0097] [化29]



[0098] [実施例1]

製造例1で得た保護体(3) 100質量部と、10質量部のトリフェニルスルホニウム−ナフルオロ−*n*−ブタンスルホネート(TPS−PFBS)と、1質量部のトリ−*n*−オクタールアミンとを、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート(PGMEA):乳酸エチル(EL)=6:4(質量比)の混合溶剤1550質量部に溶解してポジ型レジスト組成物溶液を得た。

[0099] 次いで、得られたポジ型レジスト組成物溶液を、ヘキサメチルジシラザン処理を施した8インチシリコン基板上にスピナーを用いて均一に塗布し、110℃にて90秒間のベーク(PAB)条件でPAB処理を行ってレジスト膜(膜厚150nm)を成膜した。

該レジスト膜に対し、電子線描画機(HL−800D(VSB)(日立社製)、加速電圧70kV)にて描画(露光)を行い、100℃にて90秒間のベーク(PEB)条件でPEB処理を行い、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド(TMAH)の2.38質量%水溶液(23℃)にて60秒間の現像を行った後、純水にて30秒リンスして、ラインアンドスペース(L

／S)パターンを形成した。

[0100] 得られたレジストパターンについて、以下の評価を行った。その結果を表3に示す。

日立社製の走査型電子顕微鏡(測長SEM、S-9220)を用い、100nmのL／Sパターンが1:1に形成される露光量(E_{op})を求めたところ、 $36 \mu C/cm^2$ であった。

<解像性>

上記 E_{op} においてL／Sパターンを形成し、その限界解像度(nm)を求めた。

<形状>

上記 E_{op} において形成した80nmのL／Sパターンについて、その断面形状を、日立社製の走査型電子顕微鏡(測長SEM、S-9220)を用い、下記の基準で評価した。

○:パターン表面やライン側壁に凹凸がほとんどなく、矩形性が高かった。

×:パターン表面やライン側壁に顕著な凹凸が見られた。

[0101] [比較例1]

保護体(3)に変えて、比較製造例1で得た保護体(6)を用いた以外は実施例1と同様にしてポジ型レジスト組成物溶液を得た。

次いで、得られたポジ型レジスト組成物溶液を用いて実施例1と同様の評価を行った。なお、このとき、PAB条件を80℃で90秒間に変更し、PEB条件を70℃で300秒間に変更した。その結果を表3に示す。

[0102] [実施例2]

保護体(3)に変えて、製造例5で得た保護体(12)を用いた以外は実施例1と同様にしてポジ型レジスト組成物溶液を得た。

次いで、得られたポジ型レジスト組成物溶液を用いて実施例1と同様の評価を行った。なお、このとき、PAB条件を110℃で90秒間に変更し、PEB条件を110℃で90秒間に変更した。その結果を表3に示す。

[0103] [実施例3]

保護体(3)に変えて、製造例3で得た保護体(8)を用いた以外は実施例1と同様にしてポジ型レジスト組成物溶液を得た。

次いで、得られたポジ型レジスト組成物溶液を用いて実施例1と同様の評価を行っ

た。なお、このとき、PAB条件を110℃で90秒間に変更し、PEB条件を110℃で90秒間に変更した。その結果を表3に示す。

[0104] [実施例4]

保護体(3)に変えて、製造例4で得た保護体(11)を用いた以外は実施例1と同様にしてポジ型レジスト組成物溶液を得た。

次いで、得られたポジ型レジスト組成物溶液を用いて実施例1と同様の評価を行った。なお、このとき、PAB条件を110℃で90秒間に変更し、PEB条件を110℃で90秒間に変更した。その結果を表3に示す。

[0105] [表3]

	E o p ($\mu\text{C}/\text{cm}^2$)	解像性 (nm)	形状
実施例 1	3 6	8 0	○
実施例 2	2 6	8 0	○
実施例 3	2 6	8 0	○
実施例 4	3 6	8 0	○
比較例 1	1 9	8 0	×

[0106] 上記結果から明らかなように、実施例1～4のポジ型レジスト組成物は、解像性が高く、かつ形状も良好であった。

一方、比較例1は、解像性は高いものの、その形状が非常に悪かった。

[0107] [実施例5]

製造例1で得た保護体(3)100質量部と、10質量部のTPS-PFBSと、0.5質量部のトリ-n-オクチルアミンと、0.2質量部のサリチル酸とを、PGMEA:EL=6:4(質量比)の混合溶剤1700質量部に溶解してポジ型レジスト組成物溶液を得た。

[0108] 次いで、得られたポジ型レジスト組成物溶液を、ヘキサメチルジシラザン処理を施した8インチシリコン基板上にスピナーを用いて均一に塗布し、110℃にて90秒間のPAB条件でPAB処理を行ってレジスト膜(膜厚80nm)を成膜した。

該レジスト膜に対し、EUV露光装置HiNA3(技術研究組合超先端電子技術開発機構(ASET)所有の露光機)にて露光を行い、100℃にて90秒間のPEB条件でPEB処理を行い、TMAHの2.38質量%水溶液を含む現像液NMD-3(製品名、東京応化工業株式会社製)(23℃)にて30秒間の現像を行った後、純水にて30秒リンスして、L/Sパターンを形成した。

[0109] 得られたレジストパターンについて、上記と同様の方法で評価を行った結果、45nmのラインアンドスペースが解像したことが確認され、その際の感度は13A・sec(アンペアセック)であった。また、レジストパターン形状も良好であった。

[0110] [実施例6]

実施例5と同様のポジ型レジスト組成物を用い、TMAHの2.38質量%水溶液を含む現像液をNMD-W(製品名、東京応化工業株式会社製)に変更したこと以外は同様の方法でレジストパターンを形成した。

得られたレジストパターンについて、上記と同様の方法で評価を行った結果、45nmのラインアンドスペースが解像が確認され、その際の感度は13A・sec(アンペアセック)であった。また、レジストパターン形状も良好であった。

産業上の利用可能性

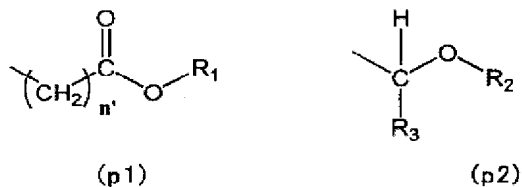
[0111] 本発明は、レジスト組成物、該レジスト組成物を用いるレジストパターン形成方法、および該レジスト組成物用として好適な化合物に適用できる。

請求の範囲

- [1] 酸解離性溶解抑制基を有し、酸の作用によりアルカリ溶解性が増大する基材成分(A)と、露光により酸を発生する酸発生剤成分(B)とを含有するレジスト組成物であつて、

前記基材成分(A)が、2以上のフェノール性水酸基を有しかつ分子量が300～2500である多価フェノール化合物(a)における前記フェノール性水酸基の水素原子の一部または全部が下記一般式(p1)または(p2)

[化1]

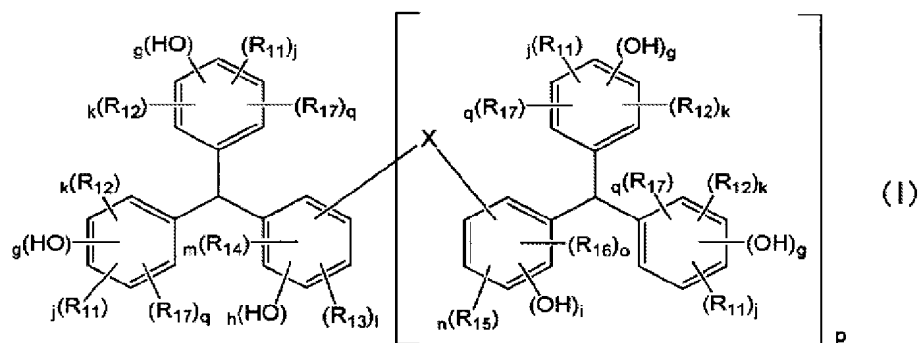


[式中、 R_1 および R_2 はそれぞれ独立に分岐状または環状のアルキル基であつて、その構造中にヘテロ原子を含んでもよく; R_3 は水素原子または低級アルキル基であり; n' は1～3の整数である。]

で表される酸解離性溶解抑制基からなる群から選択される少なくとも1種で置換されている化合物(A1)を含有することを特徴とするレジスト組成物。

- [2] 前記多価フェノール化合物(a)が、下記一般式(I)、(II)または(III)

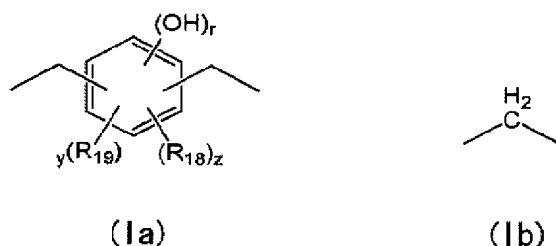
[化2]



[式(I)中、 $\text{R}_{11} \sim \text{R}_{17}$ はそれぞれ独立に炭素数1～10のアルキル基または芳香族炭化水素基であつて、その構造中にヘテロ原子を含んでもよく; g, j はそれぞれ独立に

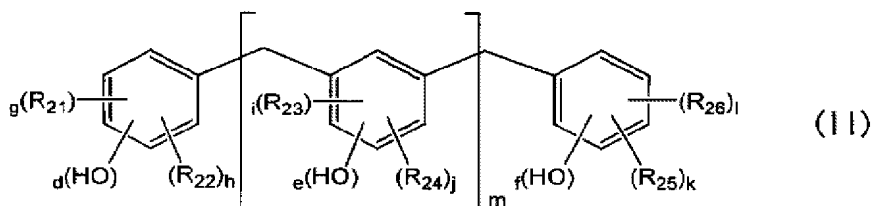
1以上の整数であり、k、qは0または1以上の整数であり、かつ $g+j+k+q$ が5以下であり；hは1以上の整数であり、l、mはそれぞれ独立に0または1以上の整数であり、かつ $h+l+m$ が4以下であり；iは1以上の整数であり、n、oはそれぞれ独立に0または1以上の整数であり、かつ $i+n+o$ が4以下であり；pは0または1であり；Xは下記一般式(Ia)または(Ib)

[化3]



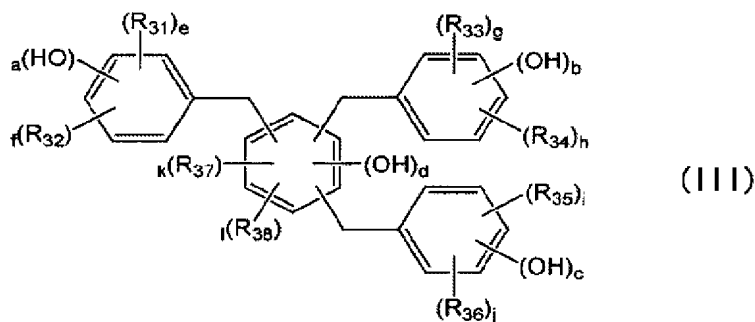
(式(Ia)中、 R_{18} 、 R_{19} はそれぞれ独立に炭素数1～10のアルキル基または芳香族炭化水素基であって、その構造中にヘテロ原子を含んでもよく；r、y、zはそれぞれ独立に0又は1以上の整数であり、かつ $r+y+z$ が4以下である)で表される基である]

[化4]



[式(II)中、 R_{21} ～ R_{26} はそれぞれ独立に炭素数1～10のアルキル基または芳香族炭化水素基であって、その構造中にヘテロ原子を含んでもよく；d、gはそれぞれ独立に1以上の整数であり、hは0または1以上の整数であり、かつ $d+g+h$ が5以下であり；eは1以上の整数であり、i、jはそれぞれ独立に0または1以上の整数であり、かつ $e+i+j$ が4以下であり；f、kはそれぞれ独立に1以上の整数であり、lは0または1以上の整数であり、かつ $f+k+l$ が5以下であり；mは1～20の整数である]

[化5]

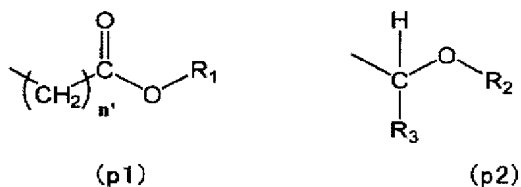


[式(III)中、 $R_{31} \sim R_{38}$ はそれぞれ独立に炭素数1～10のアルキル基または芳香族炭化水素基であって、その構造中にヘテロ原子を含んでもよく；a、eはそれぞれ独立に1以上の整数であり、fは0または1以上の整数であり、かつ $a + e + f$ が5以下であり；b、hはそれぞれ独立に1以上の整数であり、gは0または1以上の整数であり、かつ $b + h + g$ が5以下であり；c、iはそれぞれ独立に1以上の整数であり、jは0または1以上の整数であり、かつ $c + i + j$ が5以下であり；dは1以上の整数であり、k、lはそれぞれ独立に0または1以上の整数であり、かつ $d + k + l$ が3以下である]

で表される化合物からなる群から選択される少なくとも1種である請求項1記載のレジスト組成物。

- [3] さらに、含窒素有機化合物(D)を含有する請求項1または2記載のレジスト組成物。
- [4] 請求項1または2記載のレジスト組成物を用いて基板上にレジスト膜を形成する工程、前記レジスト膜を露光する工程、前記レジスト膜を現像してレジストパターンを形成する工程を含むレジストパターン形成方法。
- [5] 2以上のフェノール性水酸基を有しかつ分子量が300～2500である多価フェノール化合物(a)における前記フェノール性水酸基の水素原子の一部または全部が下記一般式(p1)または(p2)

[化6]

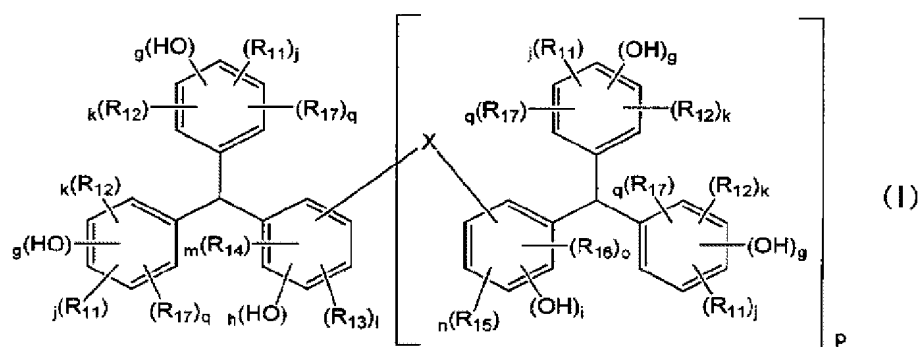


[式中、 R_1 および R_2 はそれぞれ独立に分岐状または環状のアルキル基であって、その構造中にヘテロ原子を含んでもよく; R_3 は水素原子または低級アルキル基であり; n' は1~3の整数である。]

で表される酸解離性溶解抑制基からなる群から選択される少なくとも1種で置換されている化合物。

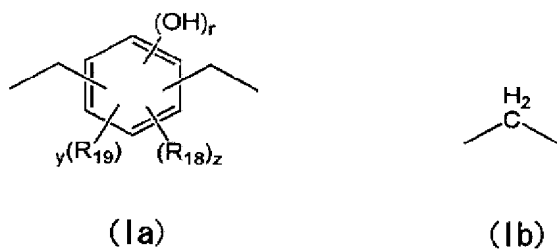
[6] 前記多価フェノール化合物(a)が、下記一般式(I)、(II)または(III)

[化7]



[式(I)中、 $R_{11} \sim R_{17}$ はそれぞれ独立に炭素数1~10のアルキル基または芳香族炭化水素基であって、その構造中にヘテロ原子を含んでもよく; g, j はそれぞれ独立に1以上の整数であり、 k, q は0または1以上の整数であり、かつ $g+j+k+q$ が5以下であり; h は1以上の整数であり、 l, m はそれぞれ独立に0または1以上の整数であり、かつ $h+l+m$ が4以下であり; i は1以上の整数であり、 n, o はそれぞれ独立に0または1以上の整数であり、かつ $i+n+o$ が4以下であり; p は0または1であり; X は下記一般式(Ia)または(Ib)

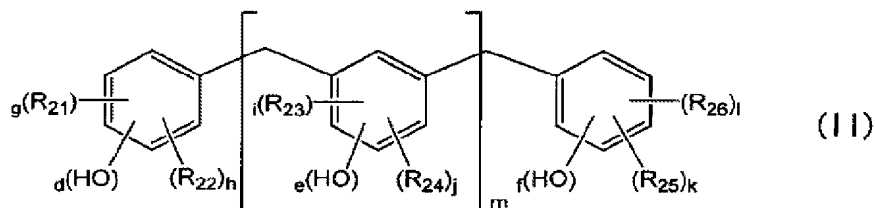
[化8]



(式(Ia)中、 R_{18}, R_{19} はそれぞれ独立に炭素数1~10のアルキル基または芳香族炭

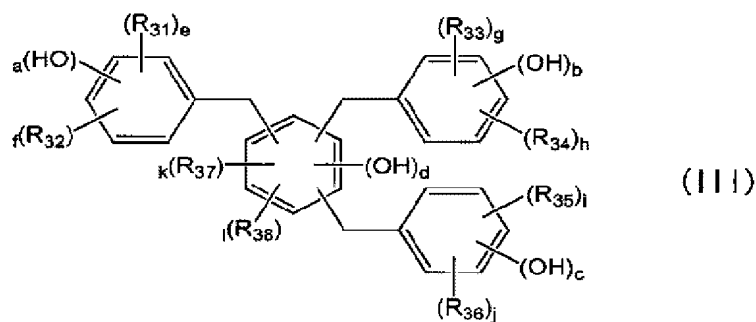
化水素基であって、その構造中にヘテロ原子を含んでもよく； r 、 y 、 z はそれぞれ独立に0又は1以上の整数であり、かつ $r+y+z$ が4以下である)で表される基である]

[化9]



[式(II)中、 $R_{21} \sim R_{26}$ はそれぞれ独立に炭素数1～10のアルキル基または芳香族炭化水素基であって、その構造中にヘテロ原子を含んでもよく； d 、 g はそれぞれ独立に1以上の整数であり、 h は0または1以上の整数であり、かつ $d+g+h$ が5以下であり； e は1以上の整数であり、 i 、 j はそれぞれ独立に0または1以上の整数であり、かつ $e+i+j$ が4以下であり； f 、 k はそれぞれ独立に1以上の整数であり、 l は0または1以上の整数であり、かつ $f+k+l$ が5以下であり； m は1～20の整数である]

[化10]



[式(III)中、 $R_{31} \sim R_{38}$ はそれぞれ独立に炭素数1～10のアルキル基または芳香族炭化水素基であって、その構造中にヘテロ原子を含んでもよく； a 、 e はそれぞれ独立に1以上の整数であり、 f は0または1以上の整数であり、かつ $a+e+f$ が5以下であり； b 、 h はそれぞれ独立に1以上の整数であり、 g は0または1以上の整数であり、かつ $b+h+g$ が5以下であり； c 、 i はそれぞれ独立に1以上の整数であり、 j は0または1以上の整数であり、かつ $c+i+j$ が5以下であり； d は1以上の整数であり、 k 、 l はそれぞれ独立に0または1以上の整数であり、かつ $d+k+l$ が3以下である]

で表される化合物からなる群から選択される少なくとも1種である請求項5記載の化合物。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2005/018143

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

G03F7/039 (2006.01), **G03F7/004** (2006.01), **H01L21/027** (2006.01)

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

G03F7/039 (2006.01), **G03F7/004** (2006.01), **H01L21/027** (2006.01)

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2005
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2005	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2005

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	JP 6-266109 A (Fuji Photo Film Co., Ltd.), 22 September, 1994 (22.09.94), Par. Nos. [0124] to [0135] (Family: none)	1, 2, 4, 5, 6 3
X	JP 9-211866 A (Shin-Etsu Chemical Co., Ltd.), 15 August, 1997 (15.08.97), Par. Nos. [0113] to [0133] & US 6106993 A	1-6
Y	JP 11-167199 A (Fuji Photo Film Co., Ltd.), 22 June, 1999 (22.06.99), Par. Nos. [0176] to [0179] (Family: none)	3



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

02 November, 2005 (02.11.05)

Date of mailing of the international search report

15 November, 2005 (15.11.05)

Name and mailing address of the ISA/

Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2005/018143

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 10-274845 A (Fuji Photo Film Co., Ltd.), 13 October, 1998 (13.10.98), Par. Nos. [0157] to [0161] & EP 0869393 A1 & US 6037098 A	3
A	JP 2002-99088 A (JSR Corp.), 05 April, 2002 (05.04.02), Full text (Family: none)	1-6

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2005/018143

Box No. II Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 2 of first sheet)

This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

1. ☐ Claims Nos.:
because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:

2. ☐ Claims Nos.:
because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:

3. ☐ Claims Nos.:
because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

Box No. III Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 3 of first sheet)

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:
See extra sheet for details

1. ☐ As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.
2. ☒ As all searchable claims could be searched without effort justifying an additional fee, this Authority did not invite payment of any additional fee.
3. ☐ As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:

4. ☐ No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:

Remark on Protest

- ☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest and, where applicable, the payment of a protest fee..
- ☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest but the applicable protest fee was not paid within the time limit specified in the invitation.
- ☐ No protest accompanied the payment of additional search fees.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2005/018143

Continuation of Box No.III of continuation of first sheet(2)

The resist composition of claims 1-3, the method for forming a resist pattern of claim 4 and the compound of claims 5 and 6 are considered to be characterized respectively by a polyvalent phenolic compound wherein a part or all of hydrogen atoms in the phenolic hydroxyl groups are substituted by at least one group selected from the group consisting of acid-cleavable dissolution inhibiting groups represented by the general formulae (p1) or (p2) set forth in claim 1.

Such a polyvalent phenolic compound wherein a part or all of hydrogen atoms are substituted by acid-cleavable dissolution inhibiting groups is publicly known as disclosed in JP 6-266109 A (Fuji Photo Film Co., Ltd.), 22 September, 1994 (22.09.94) and JP 9-211866 A (Shin-Etsu Chemical Co., Ltd.), 15 August, 1997 (15.08.97).

Consequently, a polyvalent phenolic compound wherein a part or all of hydrogen atoms are substituted by acid-cleavable dissolution inhibiting groups cannot be a special technical feature. In addition, there is no other common feature which can be considered as a special technical feature within the meaning of PCT Rule 13.2, second sentence among the resist composition of claims 1-3, the method for forming a resist pattern of claim 4 and the compound of claims 5 and 6.

The inventions of claims 1-6, therefore, cannot be considered so linked as to form a single general inventive concept, and thus they do not satisfy the requirement of unity of invention.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl.⁷ G03F7/039 (2006.01), G03F7/004 (2006.01), H01L21/027 (2006.01)

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl.⁷ G03F7/039 (2006.01), G03F7/004 (2006.01), H01L21/027 (2006.01)

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2005年
日本国実用新案登録公報	1996-2005年
日本国登録実用新案公報	1994-2005年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	J P 6-266109 A (富士写真フイルム株式会社) 1994.09.22, 【0124】-【0135】 (ファミリーなし)	1、2、4、5、6
Y		3
X	J P 9-211866 A (信越化学工業株式会社) 1997.08.15, 【0113】-【0133】 & US 6106993 A	1-6
Y	J P 11-167199 A (富士写真フイルム株式会社) 1999.06.22, 【0176】-【0179】 (ファミリーなし)	3

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

02.11.2005

国際調査報告の発送日

15.11.2005

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)
郵便番号100-8915
東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

倉持 俊輔

2H

3408

電話番号 03-3581-1101 内線 3231

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	J P 10-274845 A (富士写真フイルム株式会社) 1998.10.13, 【0157】-【0161】 & EP 0869393 A1 & US 6037098 A	3
A	J P 2002-99088 A (ジェイエスアール株式会社) 2002.04.05, 全文 (ファミリーなし)	1-6

第Ⅱ欄 請求の範囲の一部の調査ができないときの意見（第1ページの2の続き）

法第8条第3項（PCT17条(2)(a)）の規定により、この国際調査報告は次の理由により請求の範囲の一部について作成しなかった。

1. ☐ 請求の範囲 _____ は、この国際調査機関が調査をすることを要しない対象に係るものである。
つまり、
2. ☐ 請求の範囲 _____ は、有意義な国際調査をすることができる程度まで所定の要件を満たしていない国際出願の部分に係るものである。つまり、
3. ☐ 請求の範囲 _____ は、従属請求の範囲であってPCT規則6.4(a)の第2文及び第3文の規定に従って記載されていない。

第Ⅲ欄 発明の単一性が欠如しているときの意見（第1ページの3の続き）

次に述べるようにこの国際出願に二以上の発明があるところこの国際調査機関は認めた。
詳細は特別ページを参照

1. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料をすべて期間内に納付したので、この国際調査報告は、すべての調査可能な請求の範囲について作成した。
2. ☒ 追加調査手数料を要求するまでもなく、すべての調査可能な請求の範囲について調査することができたので、追加調査手数料の納付を求めなかった。
3. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料を一部のみしか期間内に納付しなかったため、この国際調査報告は、手数料の納付のあった次の請求の範囲のみについて作成した。
4. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料を期間内に納付しなかったため、この国際調査報告は、請求の範囲の最初に記載されている発明に係る次の請求の範囲について作成した。

追加調査手数料の異議の申立てに関する注意

- ☐ 追加調査手数料及び、該当する場合には、異議申立手数料の納付と共に、出願人から異議申立てがあった。
- ☐ 追加調査手数料の納付と共に出願人から異議申立てがあったが、異議申立手数料が納付命令書に示した期間内に支払われなかった。
- ☐ 追加調査手数料の納付を伴う異議申立てがなかった。

請求の範囲 1－3 に記載されたレジスト組成物及び請求の範囲 4 に記載されたレジストパターン形成方法と、請求の範囲 5、6 に記載された化合物は、それぞれ多価フェノール化合物としてフェノール性水酸基の水素原子の一部または全部が、請求の範囲 1 に記載された一般式 (p 1)、(p 2) で表される酸解離性溶解抑制基からなる群から選択される少なくとも一種で置換されている化合物を特徴とするものであると認められる。

しかしながら斯かる酸解離性溶解抑制基で水素原子の一部または全部が置換されている多価フェノール化合物は、JP 6-266109 A (富士写真フイルム株式会社) 1994.09.22、JP 9-211866 A (信越化学工業株式会社) 1997.08.15 において記載されているように公知のものである。

したがって、酸解離性溶解抑制基で水素原子の一部または全部が置換されている多価フェノール化合物を特別な技術的特徴であるとする事はできない。そして、請求の範囲 1－3 に記載されたレジスト組成物及び請求の範囲 4 に記載されたレジストパターン形成方法と、請求項 5、6 に記載された化合物との間には PCT 規則 13.2 の第二文の意味において特別な技術的特徴と考えられる他の共通の事項は存在しない。

よって、請求の範囲 1－6 に記載された発明は、単一の一般的発明概念を形成するように連関しているとは認められず、発明の単一性は満たされていない。